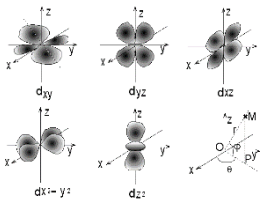
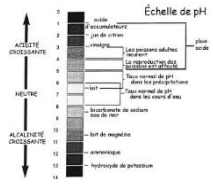
UFR Sciences et Techniques

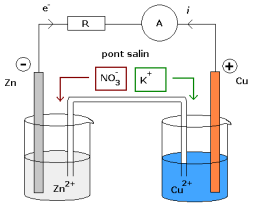
UNIVERSITÉ de Cergy-Pontoise

DE L'ATOME A LA MOLECULE

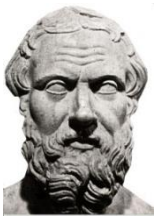
COURS



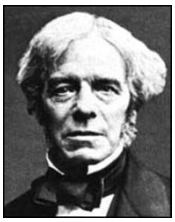




MINEURE CHIMIE L2–S3



Démocrite
(– 460 ; –370)



Michael Faraday
(1791 ; 1867)

Max Planck
(1858 ; 1947)

Niels Bohr
(1885 ; 1962)

Année 2024 – 2025

PARTIE I

STRUCTURE DE LA MATIERE

Sommaire

SOMMAIRE **1**

CHAPITRE I. BREF HISTORIQUE SUR L'ATOME **3**

I.1. SERIES DE RAIES SPECTRALES 3
I.1.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène *3*
I.1.2. Formule de Ritz *3*
I.2. INTERPRETATION DE BOHR 4
I.2.1. Théorie des quanta de Planck (1900) *4*
I.2.2. Expérience de Rutherford (1911) *4*
I.2.3. Modèle de Bohr pour l'atome à un électron (1913) *5*
I.2.4. ***Interprétation du spectre d'émission de l'hydrogène et des hydrogénoïdes*** *5*
I.3. SPECTRES D'ABSORPTION ET D'EMISSION. EXCITATION ET IONISATION 6
I.3.1. Spectres d'absorption *6*
I.3.2. Spectres d'émission *7*

CHAPITRE II. CONSTITUTION DE L'ATOME **9**

II.1. ELEMENTS CONSTITUTIFS DE L'ATOME : NOYAU + ELECTRONS 9
II.1.1. Le noyau *9*
II.1.2. Les électrons *9*
II.2. ELEMENT CHIMIQUE – ISOTOPES 9
II.3. MASSE ATOMIQUE 9
II.3.1. Unité de masse atomique (symbole u) *9*
II.3.2. Masse molaire atomique *10*

CHAPITRE III. L'ATOME A UN ELECTRON : LES HYDROGENOÏDES **11**

III.1. NOTION DE MECANIQUE QUANTIQUE 11
III.1.1. Dualité onde corpuscule *11*
III.1.2. Principe d'incertitude de Heisenberg (1927) *11*
III.1.3. Notion de probabilité de présence *12*
III.1.4. Equation de Schrödinger (1925) *12*
III.2. SOLUTIONS DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER 12
III.2.1. Energies *13*
III.2.2. Nombres quantiques *13*
III.2.3. Nomenclature des fonctions d'onde *13*
III.2.4. Le spin de l'électron *14*
III.2.5. Description des fonctions d'onde *14*

CHAPITRE IV. LES ATOMES POLYELECTRONIQUES **17**

IV.1. ORBITALES ATOMIQUES DES ATOMES POLYELECTRONIQUES 17
IV.1.1. Résolution de l'équation de Schrödinger *17*
IV.1.2. Expression des orbitales atomiques (O.A.) *17*
IV.1.3. Énergies des orbitales atomiques *17*
IV.2. CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES ATOMES POLYELECTRONIQUES 18
IV.2.1. Principe de stabilité *18*
IV.2.2. Principe de Pauli *18*
IV.2.3. Règle de Hund *18*
IV.3. CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS 18
IV.3.1. Structure de la classification périodique *18*
IV.3.2. Analyse par périodes *18*
IV.3.3. Analyse par familles *19*
IV.4. EVOLUTION DES PROPRIETES ATOMIQUES 19
IV.4.1. Notion d'écran, nombre de charge effective *19*
IV.4.2. Calcul de la constante d'écran par la méthode de Slater *19*
IV.4.3. Evolution du nombre de charge effective : *20*
IV.4.4. Rayon des orbitales, rayon atomique *21*
IV.4.5. Energie des orbitales *21*
IV.4.6. Energie d'ionisation (E_i) *22*

IV.4.7. Affinité électronique (AE) *22*
IV.4.8. Electronégativité *23*

CHAPITRE V. LIAISON DANS LES MOLECULES ISOLEES – THEORIES SIMPLES 25

V.1. GENERALITES SUR LA LIAISON CHIMIQUE 25
V.2. NATURE DE LA LIAISON COVALENTE DANS H_2 25
V.2.1. Cohésion d'une molécule *25*
V.2.2. Energie de dissociation de liaison *26*
V.2.3. La liaison covalente – les molécules *27*
V.3. REPRESENTATION DE LEWIS 27
V.3.1. Règles à appliquer pour trouver la représentation de Lewis *27*
V.3.2. Exceptions à la règle de l'octet *28*
V.3.3. Acides et bases de Lewis *29*
V.4. GEOMETRIE DES MOLECULES ; REGLE DE GILLEPSIE OU VSEPR 29
V.4.1. Détermination de la géométrie *30*
V.4.2. Modification de l'angle valenciel *33*

CHAPITRE VI. LIAISONS IONIQUES ET LIAISONS COVALENTES 35

VI.1. LA LIAISON IONIQUE : INTERACTION ELECTROSTATIQUE 35
VI.1.1. Les ions *35*
VI.1.2. Dipôle de charges en interaction coulombienne *35*
VI.2. POLARISATION DES LIAISONS COVALENTES 35
VI.2.1. Polarisation d'une liaison covalente ; caractère ionique partiel *35*
VI.2.2. Moment dipolaire d'une molécule diatomique *36*
VI.2.3. Moment dipolaire d'une molécule polyatomique *37*

CHAPITRE VII. INTERACTIONS DE FAIBLE ENERGIE – FORCES INTERMOLECULAIRES 39

VII.1. INTRODUCTION 39
VII.2. LES ETATS DE LA MATIERE ET LEURS TRANSFORMATIONS 39
VII.2.1. Les états de la matière *39*
VII.2.2. Les changements d'état *39*
VII.3. LES FORCES DE VAN DER WAALS 40
VII.3.1. Interaction entre deux dipôles permanents (effet d'orientation de Keesom) *40*
VII.3.2. Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (effet d'induction de Debye) *40*
VII.3.3. Interaction entre deux dipôles instantanés (effet de dispersion de London) *41*
VII.4. LIAISON HYDROGENE 42
VII.4.1. Données expérimentales *42*
VII.4.2. Nature de la liaison hydrogène *42*
VII.4.3. Conséquences de la liaison hydrogène *43*
VII.5. SOLUBILITE 44

Chapitre I. Bref historique sur l'atome

I.1. Séries de raies spectrales

Dans son état normal, la matière n'émet aucun rayonnement. Mais quand elle est excitée (c'est-à-dire quand on lui fournit de l'énergie) elle peut émettre de l'énergie lumineuse.

I.1.1. Spectre d'émission de l'atome d'hydrogène

On l'obtient par une décharge électrique dans un tube de Geissler renfermant de l'hydrogène sous faible pression. On observe l'émission de lumière visible grâce à un spectroscope à prisme (Figure I-1).

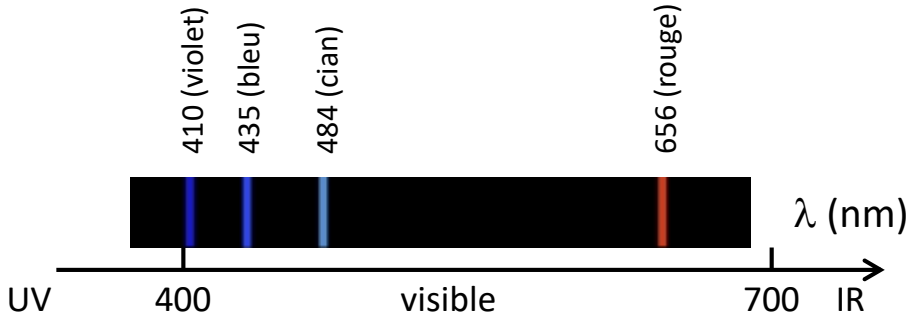


Figure I-1 : spectre d'émission de l'atome d'hydrogène H

I.1.2. Formule de Ritz

C'est une formule empirique reliant les caractéristiques des différentes raies spectrales. Elle a été obtenue en observant le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \mathrm{R_H}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

$\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (en m^{-1}) λ représente la longueur d'onde (en m)
R_H est la constante de Rydberg = $1{,}09678.10^7$ m^{-1}
m et *n* sont des entiers positifs non nuls ($m > n$)

- $n = 1$: série de Lyman UV
- $n = 2$: série de Balmer visible et proche UV
- $n = 3$: série de Paschen IR
- $n = 4$: série de Brackett IR
- $n = 5$: série de Pfund IR

Le rapport $\frac{R_H}{p^2}$ ($p = n$ ou m) est appelé terme spectral. Tout nombre d'onde est donné par la différence de 2 termes spectraux. Mais toute différence n'est pas permise : il existe des raies interdites.

I.2. Interprétation de Bohr

Bohr a donné la première interprétation théorique du spectre de l'hydrogène en 1913. Sa théorie donne d'excellents résultats pour l'hydrogène et les hydrogénoïdes (He^{+}, Li^{2+}, Be^{3+}...), mais pas pour les autres atomes, elle est en contradiction avec la théorie moderne de la mécanique quantique.

I.2.1. Théorie des quanta de Planck (1900)

La lumière est constituée de grains d'énergie : les photons d'énergie $h\nu$

h = constante de Planck = $6{,}626.10^{-34}$ J.s

ν = fréquence de la lumière; $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (en Hz ou s^{-1})

I.2.2. Expérience de Rutherford (1911)

En 1905, J.J. Thomson propose un modèle pour l'atome (Figure I-2).

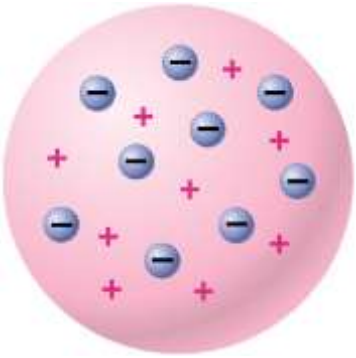


Figure I-2 : modème de l'atome d'après J.J. Thomson

Thomson imagine l'atome comme un gâteau avec des pépites de chocolat. Le gâteau représente les parties chargées positivement et les pépites représentent les électrons chargés négativement. Ce modèle va être mis à mal par l'expérience de Rutherford (Figure I-3).

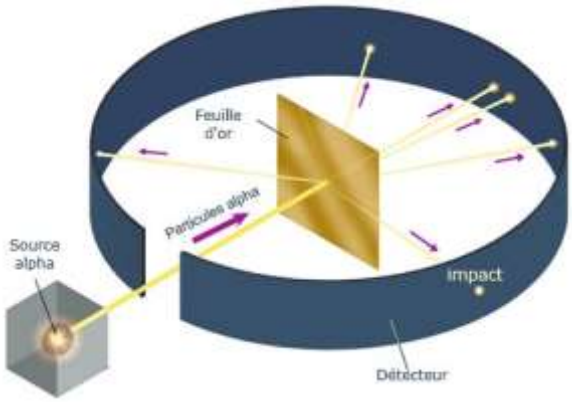


Figure I-3 : description de l'expérience de Rutherford (1911)

Une mince feuille d'or est bombardée par des particules α (noyaux d'hélium ${}_2^4\mathrm{He}^{2+}$ provenant de la désintégration du radium). Les particules α traversent la feuille d'or sans la perforer ; certaines sont déviées plus ou moins fortement, un tout petit nombre repart en arrière.
Rutherford a proposé comme schéma de l'atome :

- un noyau chargé positivement, de très faible volume, où se trouve concentrée la plus grande partie de la masse de l'atome.
- des électrons de masse très faible, chargés négativement, en mouvement autour du noyau et occupant un volume important.

Ce modèle est semblable au modèle planétaire (noyau représente le soleil et les électrons les planètes).

I.2.3. Modèle de Bohr pour l'atome à un électron (1913)

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- l'électron décrit une trajectoire circulaire autour du noyau supposé fixe appelée orbite de Bohr.
- l'atome (noyau + électron sur son orbite) ne peut se trouver que dans des niveaux d'énergies discontinues E_1, E_2, ..., E_n, ... L'énergie est **quantifiée**.

L'électron sur une orbite d'énergie E_n ne rayonne ni n'absorbe d'énergie.

Bohr a montré que ces énergies, calculées par la mécanique classique en postulant une quantification, ont pour valeur :

$E_n = -\mathrm{k}\dfrac{Z^2}{n^2}$, n est un entier naturel non nul (n = 1 ; 2 …)

Z est le numéro atomique de l'hydrogénoïde (Z = 1 pour H)

k = 2,18.10^{-18} J = 13,6 eV

L'état de référence (c'est à dire E = 0) correspond à l'électron infiniment éloigné du noyau.
L'état de plus basse énergie est l'état fondamental (n = 1), les autres sont des états excités (n > 1).
$n \to \infty$ correspond au départ de l'électron : c'est l'ionisation.

L'orbite décrite par l'électron et ayant cette énergie a pour rayon: $r_n = \mathrm{a}_0 \dfrac{n^2}{Z}$.

a_o est le rayon de l'orbite décrite par l'électron de l'atome d'hydrogène dans son niveau fondamental. a_o= 0,0529 nm appelé rayon de Bohr.
On voit que plus l'électron donne une énergie basse à l'atome, plus il est près du noyau.
Pour un hydrogénoïde, il faut donc retenir :

$$E_n = -13{,}6 \times \frac{Z^2}{n^2}\,(\mathrm{eV}) \qquad r_n = \mathrm{a}_0 \frac{n^2}{Z}$$

I.2.4. **Interprétation du spectre d'émission de l'hydrogène et des hydrogénoïdes**

D'après le modèle de Bohr, l'atome ne peut se trouver que dans un des niveaux d'énergie En donnés ci-dessus, et passer de façon discontinue d'un niveau à l'autre. On dit qu'il fait une transition.

Les spectres peuvent s'expliquer par un échange d'énergie entre l'atome et la lumière constituée de photons. Lorsque l'atome passe d'un niveau E_m à un niveau plus bas E_n, il restitue son énergie sous forme lumineuse en émettant un photon de fréquence ν telle que

$E_m - E_n = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$. $E_m - E_n$ représente différence des énergies des niveaux impliqués dans la transition, h la constante de Planck (h = 6,626.10^{-34} J.s), ν la fréquence de l'onde du photon émis ou absorbé (en Hz), c la vitesse de la lumière (c = 3.10^8 m.s^{-1}) et λ la longueur de l'onde associée (en m).
Deux cas peuvent alors se présenter suivant si on passe d'un niveau d'énergie plus élevé à un niveau d'énergie moins élevé (Figure I-4) :

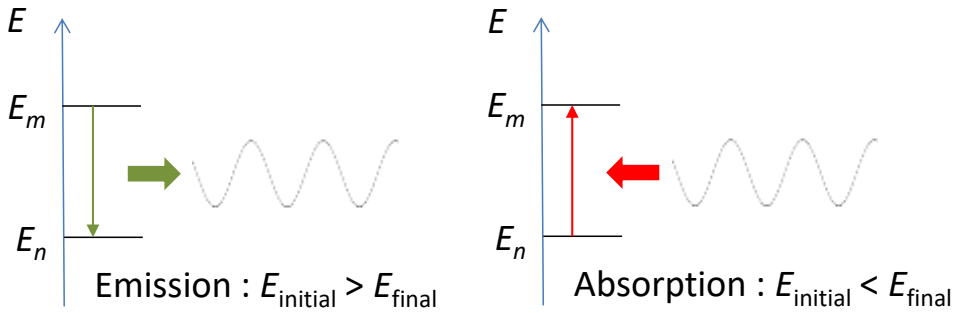


Figure I-4 : représentation schématique des spectres d'émission et d'absorption

Le spectre d'émission de l'hydrogène (H) s'explique en identifiant $\frac{1}{\lambda}$ ci-dessus à sa valeur donnée par les spectres (formule de Ritz):

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_m - E_n}{hc} = \frac{kZ^2}{hc}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$

On a un très bon accord avec l'expérience pour H (Z = 1) et les hydrogénoïdes. Le modèle de Bohr prédit correctement

- les niveaux d'énergie des atomes à un électron
- la quantification de l'énergie
- mais il ne peut être généralisé aux autres atomes dont le spectre de raies reste inexpliqué.

I.3. Spectres d'absorption et d'émission. Excitation et ionisation

I.3.1. Spectres d'absorption

On éclaire un échantillon de matière pris dans son état fondamental par une source lumineuse émettant un spectre continu. Les atomes absorbent cette lumière mais pour des longueurs d'onde discontinues. On obtient un spectre de raies noires sur fond coloré (Figure I-5).

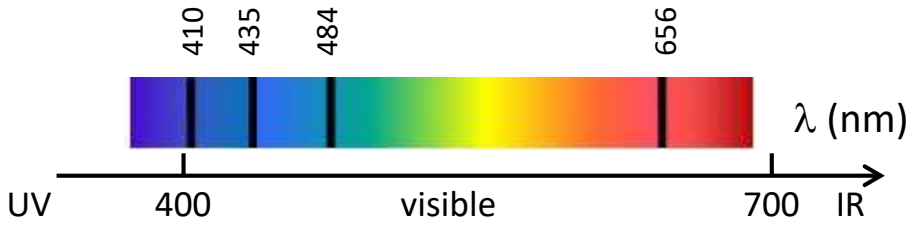


Figure I-5 : spectre d'absoption de l'atome d'hydrogène H

Ces raies correspondent à des transitions entre le niveau fondamental de l'atome et des niveaux d'énergies supérieures que l'on appelle niveaux excités. Lors de cette transition, l'atome absorbe un photon tel que $h\nu = \Delta E$ (différence d'énergie entre les 2 niveaux). Il faut que le photon ait une énergie strictement égale à ΔE pour que l'atome puisse l'absorber.

I.3.2. Spectres d'émission

Si on fournit de l'énergie à la matière sous forme thermique ou par décharge électrique, les atomes sont excités et peuvent restituer cette énergie sous forme de raies lumineuses colorées discontinues sur fond noir.
Ces raies correspondent à des transitions entre des niveaux excités de l'atome vers des niveaux d'énergies inférieures. Lors d'une de ces transitions, l'atome émet un photon tel que $h\nu = |\Delta E|$ (différence d'énergie entre les 2 niveaux).
Les transitions sont plus nombreuses en émission, car en absorption on part de l'état fondamental. (Aux températures de l'écorce terrestre, seul l'état électronique est peuplé).
La Figure I-6 présente les transitions que l'on obtient pour l'atome d'hydrogène en absorption et en émission.

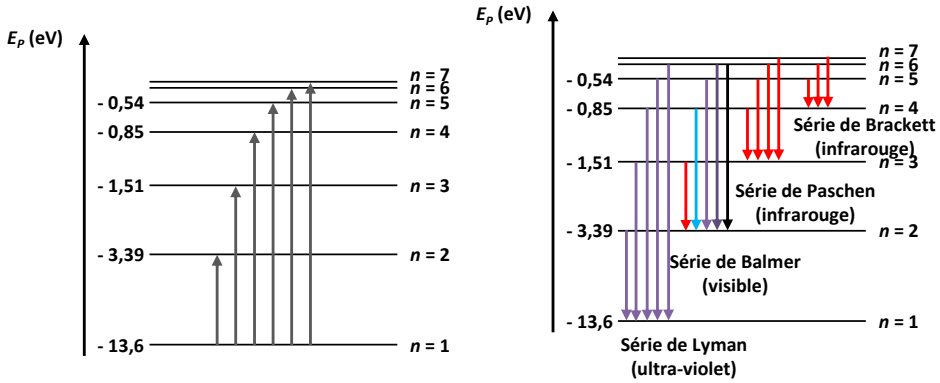


Figure I-6 : spectres d'absorbtion (à gauche) et d'émission (à droite)de l'atome d'hydrogène

La formule de Ritz généralisée à tous les atomes hydrogénoïdes est valable en émission et en absorption : n et m sont quelconques en émission ($m > n$) et $n = 1$ en absorption.
Les spectres d'émission permettent d'identifier les éléments présents dans les étoiles.
L'absorption de tout photon tel que $h\nu > -E_1$ est possible : l'électron est arraché à l'atome, c'est le phénomène d'ionisation. L'énergie d'ionisation (E_i) est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à un atome gazeux. Elle est toujours positive.
$E_i = -E_1 = 13{,}6$ eV pour l'atome d'hydrogène. Si l'énergie du photon est supérieure à E_i, l'électron est éjecté avec une énergie cinétique égale à : $E_c = h\nu - E_i$

Chapitre II. Constitution de l'atome

II.1. Eléments constitutifs de l'atome : noyau + électrons

II.1.1. Le noyau

Le noyau est constitué de Z protons et N neutrons. Il comporte au total $Z + N$ nucléons.
Z est appelé nombre de charge ou numéro atomique de l'atome.

On pose $A = N + Z$; A est appelé nombre de masse.

- Le proton : c'est aussi un noyau d'hydrogène H^+
  masse $m_p = 1{,}6726.10^{-27}$ kg = 1836 × m_e (masse de l'électron)
  charge $q = +e = +1{,}6022.10^{-19}$ C
- Le neutron :
  masse $m_n = 1{,}6749.10^{-27}$ kg ≈ m_p
  charge $q = 0$

L'atome est représenté par le symbole : ${}^{A}_{Z}\mathrm{X}$
En général le nombre de neutrons est supérieur au nombre de protons.
Exemple : Carbone $Z = 6$. Pour $A = 12$, on a donc $N = 6$
Uranium $Z = 92$. Pour $A = 238$ on a donc $N = 146$

II.1.2. Les électrons

La masse d'un électron $m_e = 9{,}1\ 10^{-31}$ kg. Sa charge $q = -e = -1{,}6022.10^{-19}$ C
Il y a Z électrons (pour assurer la neutralité électrique).

II.2. Elément chimique – Isotopes

Les propriétés chimiques ne dépendent que du cortège électronique, donc du nombre de charge Z. Z définit l'élément chimique et son symbole est ${}_{Z}\mathrm{X}$.
Les réactions nucléaires font appel aux propriétés des noyaux atomiques.
Les isotopes d'un élément X correspondent au même élément chimique mais diffèrent par le nombre de masse A. Ils ont donc des nombres de neutrons N différents.

II.3. Masse atomique

II.3.1. Unité de masse atomique (symbole u)

Les masses des atomes sont très petites. L'atome le plus lourd a une masse < 5.10^{-22} g
Cette échelle de masse est inadaptée pour les chimistes en laboratoire.

⇒ Unité de masse atomique (u) 1 u = $\frac{1}{12}$ masse d'un atome de carbone ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$

Donc : $m\left({}^{12}_{6}\mathrm{C}\right) = 12\,\mathrm{u}$; $m\left({}^{23}_{11}\mathrm{Na}\right) = 22{,}9898$ u , avec 1 u = $1{,}6606.10^{-27}$ kg

Conséquences :

- le nombre qui mesure la masse d'un atome en u est le même que celui qui mesure une mole d'atomes en g

- pour les particules élémentaires, on préfère utiliser l'unité de masse atomique
  - électron $m_e = 5{,}5\ 10^{-4}$ u
  - proton $m_p = 1{,}0073$ u ≈ 1 u
  - neutron $m_n = 1{,}0073$ u ≈ 1 u

Donc la masse d'un atome est sensiblement égale à A en u (la masse des électrons négligeable devant celle du noyau).

Remarque : Défaut de masse des noyaux.
La masse d'un noyau est inférieure à la somme des masses des nucléons qui le composent. La différence est appelée défaut de masse : lors de la formation du noyau, il y a donc eu perte de masse accompagnée d'une libération d'énergie, absorbée par les constituants eux-mêmes. Cette énergie s'appelle l'énergie de liaison des nucléons dans le noyau: $\Delta E = \Delta m \times c^2$ (relation d'Einstein : équivalence masse-énergie) où c représente la vitesse de la lumière dans le vide ($c \approx 3.10^{+8}$ m.s^{-1}). C'est l'énergie qu'il faudrait fournir pour rompre la cohésion du noyau.

II.3.2. Masse molaire atomique

C'est la masse d'une mole d'atome.
Le nombre mesurant la masse d'un atome (en u) est sensiblement le même que celui mesurant la masse d'une mole d'atomes (en g.mol^{-1}).
La masse molaire atomique d'un élément est la moyenne pondérée des masses molaires atomiques de chaque isotope du mélange.
$M = \sum_i x_i \times M_i$, où x_i représente l'abondance relative naturelle de l'isotope i, et M_i la masse molaire de cet isotope. Déterminons par exemple la masse molaire du chlore.
Le chlore existe sous deux formes isotopiques : 35Cl (75,77 %) et 37Cl (24,23 %).
On a $M_{Cl} = 0{,}7577 \times 35 + 0{,}2423 \times 37 = 35{,}4846\,\text{g.mol}^{-1}$
Dans les tables on donne la valeur de 35,4530 g.mol^{-1}. La différence de masse est de 0,0316 g.

Chapitre III. L'atome à un électron : les hydrogénoïdes

On appelle hydrogénoïde tout système à un électron ; c'est le cas de l'atome d'hydrogène et de tous les ions issus des éléments de la classification périodique auxquels on a enlevé tous les électrons sauf 1. Ils sont caractérisés par leur numéro atomique Z (nombre de protons dans le noyau).

III.1. Notion de mécanique quantique

III.1.1. Dualité onde corpuscule

Pour pouvoir interpréter différentes expériences (diffraction, figures d'interférence, et effet photoélectrique), il est nécessaire de considérer la lumière sous un double aspect :

- aspect ondulatoire : la lumière est une onde caractérisé par sa longueur d'onde λ, et sa fréquence ν. c est la célérité de la lumière dans le vide : $\lambda = \frac{c}{\nu}$
- aspect corpusculaire : la lumière est constituée de grains d'énergie appelés photons. Ces photons sont des corpuscules de masse nulle d'énergie $E = h\nu$ (h constante de Planck). Les photons possèdent une quantité de mouvement $p = \frac{h}{\lambda}$.

En 1924, Louis de Broglie a généralisé ce double aspect à toute particule :
Il a émis l'hypothèse qu'à toute particule de masse m, de quantité de mouvement $p = mv$, d'énergie cinétique $E = \frac{1}{2}mv^2$ est associée une onde de longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$ et de fréquence $\nu = \frac{E}{h}$.

Attention ! la vitesse de propagation de cette onde n'est pas c (ni la vitesse v de la particule), cette vitesse n'est pas connue en général. On ne peut calculer la longueur d'onde λ qu'à partir de sa quantité de mouvement et non à partir de sa fréquence ν. Cette hypothèse de De Broglie a été confirmée en 1927 par une expérience de diffraction avec des électrons.

III.1.2. Principe d'incertitude de Heisenberg (1927)

Pour les photons, il faut renoncer à la notion de trajectoire, de même pour les particules qui se comportent comme des ondes (c'est le cas des électrons dans les atomes). On ne peut pas connaître avec précision leur position et leur quantité de mouvement. Le principe d'incertitude d'Heisenberg s'écrit :

$\Delta x \times \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$,

C'est un ordre de grandeur : ce qui est important c'est que le produit des incertitudes n'est jamais nul.
Mêmes relations en y et z.

- Exemple pour un électron autour du noyau :

Δx = 0,1 nm (diamètre de l'atome) $\Rightarrow \Delta p \geq \frac{6{,}6.10^{-34}}{4\pi.10^{-10}} \approx 5.10^{-25}\,\text{kg.m.s}^{-1}$,

$\Delta p = m\Delta v_x \approx 10^{-30} \times \Delta v_x$, soit $\Delta v_x \approx 5.10^5\,\text{m.s}^{-1}$. v_x est de l'ordre de grandeur de 10^6 ms^{-1}, l'incertitude est totale : on ne peut pas localiser l'électron dans une petite zone de l'espace.

- Exemple pour un grain de poussière : $m = 10^{-6}$ g $\Delta x = 10^{-3}$ mm

$$\Rightarrow \Delta p \geq \frac{6{,}6.10^{-34}}{4\pi.10^{-6}} \approx 5.10^{-29}\,\text{kg.m.s}^{-1} \Rightarrow \Delta v_x \approx 5.10^{-20}\,\text{m.s}^{-1}$$

La mécanique classique reste valable pour les systèmes macroscopiques (car h est petit).

III.1.3. Notion de probabilité de présence

Puisque qu'il faut abandonner la notion de trajectoire pour les électrons dans les atomes, on ne peut parler que de probabilité de présence de l'électron.
A chaque particule de masse *m*, de vitesse *v*, de quantité de mouvement $p = mv$, on associe une onde de longueur d'onde λ.
Au point M(x, y, z), l'onde est décrite par une fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ qui représente l'état de la particule. Cette fonction n'a pas de signification physique. Seule l'expression $|\Psi(x, y, z)|^2$ a un sens physique : c'est la densité de probabilité de présence volumique de l'électron.
La probabilité de trouver l'électron dans un volume élémentaire $dV = dx \times dy \times dz$ (parallélépipède rectangle d'arêtes dx, dy et dz) vaut

$$dP = |\Psi(x, y, z)|^2 dV$$

Quand on somme sur tout l'espace cette fonction, on obtient 1, qui traduit que l'électron se trouve quelque part dans l'espace. C'est la condition de normalisation.

$$\iiint_V |\Psi(x, y, z)|^2 dV = 1$$

III.1.4. Equation de Schrödinger (1925)

La fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$ est déterminée en résolvant une équation aux dérivées partielles difficile à résoudre pour l'électron de l'atome d'hydrogène :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x,y,z)+V(r)*\Psi(x,y,z) = E\times\Psi(x,y,z)$$

Dans cette équation (à ne pas connaître), **le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième l'énergie potentielle, et *E* l'énergie totale**.
Pour un électron lié au noyau, il n'existe de solutions que pour certaines valeurs En réelles de l'énergie. On dit que l'énergie est quantifiée. Pour toute autre valeur de l'énergie $E \neq E_n$, les solutions ne correspondent pas à des situations physiques.
A chaque énergie E_n, correspond une ou plusieurs fonctions d'onde. Les expressions de ces fonctions d'onde sont complexes et ne sont pas à connaître cette année. Par contre, il faut connaître leur nomenclature et les facteurs dont elles dépendent.

III.2. Solutions de l'équation de Schrödinger

L'atome d'hydrogène est le seul système pour lequel on sache résoudre exactement l'équation de Schrödinger donnée. En résolvant cette équation, on trouve les énergies E_n et les fonctions d'onde associées $\Psi_{n,l,m}$ qui dépendent de trois nombres quantiques *n*, *l* et *m*.

III.2.1. Energies

III.2.1.1. Niveaux d'énergie

On retrouve les expressions établies par Bohr.
Les énergies ne peuvent prendre que certaines valeurs discrètes, elles sont quantifiées, elles sont négatives et proportionnelles à $\frac{1}{n^2}$

$E_n = -13{,}6\frac{Z^2}{n^2}(\text{eV})$, n est un entier strictement positif appelé nombre quantique principal.

L'état fondamental d'énergie la plus basse est obtenu pour $n = 1$ et a pour énergie :
$E_1 = -13{,}6 \times Z^2$ eV.
Cette énergie est d'autant plus basse que Z est élevé, c'est à dire que le noyau est plus chargé.

III.2.1.2. Energie d'ionisation (E_i)

Plus n est grand, plus l'état est excité et plus haute est son énergie.
A la limite où $n \to \infty$, $E_\infty = 0$: l'électron n'est plus lié au noyau, il y a ionisation selon la réaction : $H \to H^+ + e^-$
L'énergie d'ionisation E_i est l'énergie nécessaire pour arracher un électron à l'atome. Lorsque celui-ci est dans son état fondamental,
$E_i = E_\infty - E_1 = 13{,}6 \times Z^2$ eV ce qui est parfaitement en accord avec la valeur expérimentale.

III.2.2. Nombres quantiques

Le nombre quantique n suffit à caractériser les énergies possibles de l'électron. La situation est plus complexe pour les fonctions d'onde car elles dépendent de trois nombres quantiques :
Le nombre quantique n suffit à caractériser les énergies possibles de l'électron. La situation est plus complexe pour les fonctions d'onde car elles dépendent de trois nombres quantiques:

- le **nombre quantique principal *n***, qui est un entier $n > 0$ (n = 1, 2, 3, ...). Il définit l'énergie de l'atome.
- le **nombre quantique secondaire** (ou azimutal) ***l***. C'est un nombre entier positif ou nul, strictement inférieur à n : $0 < l < n - 1$
  Pour un n donné, il y a n valeurs possibles pour l.
- le **nombre quantique magnétique *m*.** C'est un nombre entier relatif qui peut prendre les valeurs comprises entre - l et + l : $-1 \leq l \leq +1$
  Pour un l donné, il y a $2l + 1$ valeurs possibles pour m.

III.2.3. Nomenclature des fonctions d'onde

Pour les atomes à plusieurs électrons, à chaque valeur de n correspond une couche.
Selon les valeurs de l, les fonctions d'onde portent un nom (Tableau III-1) :

l	0	1	2	3
nom de la fonction d'onde	s	p	d	f

Tableau III-1 : dénominaion des OA suivant la valeur de l

Pour les atomes à plusieurs électrons, les fonctions s, p, d et f correspondent aux sous-couches. En résumé (Tableau III-2) :

Valeurs de n	Valeurs de l	Valeurs de l	Nom de la fonction
$n = 1$	$l = 0$	$m = 0$	$1s = \Psi_{100} = \Psi_{1s}$
$n = 2$	$l = 0$	$m = 0$	$2s = \Psi_{200} = \Psi_{2s}$
	$l = 1$	$m = -1$	$2p_{-1} = \Psi_{21-1} = \Psi_{2p_{-1}}$
		$m = 0$	$2p_0 = \Psi_{210} = \Psi_{2p_0}$
		$m = +1$	$2p_1 = \Psi_{211} = \Psi_{2p_1}$
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	$3s = \Psi_{300} = \Psi_{3s}$
	$l = 1$	$m = -1$	$3p_{-1} = \Psi_{31-1} = \Psi_{3p_{-1}}$
		$m = 0$	$3p_0 = \Psi_{310} = \Psi_{3p_0}$
		$m = +1$	$3p_1 = \Psi_{311} = \Psi_{3p_1}$
	$l = 2$	$m = -2$	$3d_{-2} = \Psi_{32-2} = \Psi_{3d_{-2}}$
		$m = -1$	$3d_{-1} = \Psi_{32-1} = \Psi_{3d_{-1}}$
		$m = 0$	$3d_0 = \Psi_{320} = \Psi_{3d_0}$
		$m = +1$	$3d_1 = \Psi_{321} = \Psi_{3d_1}$
		$m = +2$	$3d_2 = \Psi_{322} = \Psi_{3d_2}$

Tableau III-2 : déterminations des fonctions d'ondes suivant les valeurs de n, l et m

On constate que le niveau fondamental ($n = 1$) d'énergie E_1 n'est caractérisé que par une seule fonction d'onde 1s. Pour tous les autres, à une énergie donnée (n donné), sont associées plusieurs fonctions d'onde. On dit que l'énergie est dégénérée.
Pour $n = 2$, il y a 4 fonctions d'onde différentes correspondant à l'énergie E_2.
Pour $n = 3$, il y a 9 fonctions d'onde différentes correspondant à l'énergie E_3.
Le nombre de fonctions d'onde correspondant à la même énergie croît avec n. Il y a n^2 fonctions d'onde d'énergie E_n.

III.2.4. Le spin de l'électron

Les trois nombres quantiques n, l, m ne suffisent pas à décrire complètement l'état de l'électron. A côté des grandeurs classiques que sont sa masse et sa charge, en fait l'électron possède un moment magnétique intrinsèque permanent appelé moment magnétique de spin. C'est une grandeur purement quantique qui n'a aucun équivalent classique.

Les nombres quantiques associés à l'électron sont $m_s = \pm\frac{1}{2}$

Il faut donc 4 nombres quantiques pour caractériser complètement l'électron des hydrogénoïdes : n, l, m, m_s.

III.2.5. Description des fonctions d'onde

Compte tenu de la symétrie sphérique de l'atome d'hydrogène, les fonctions d'onde solutions de l'équation de Schrödinger sont exprimées en fonction des coordonnées sphériques (r, θ, φ).

III.2.5.1. Fonction *n*s (*l* = 0 et *m* = 0)

Ces fonctions sont indépendantes des angles θ et φ et ne dépendent que de *r*. Elles sont donc de symétrie sphérique puisque leur valeur est la même dans toutes les directions de l'espace, à une distance donnée *r* du noyau ou encore en tous points d'une sphère de rayon *r* centrée au noyau. Pour la fonction 1s (*n* = 1), son amplitude est maximale infiniment près du noyau et tend vers 0 quand *r* devient grand. On la représente par des courbes d'iso niveau: coupe des sphères de rayon *r* constant par le plan du papier.
Simplification: un simple cercle centré au noyau.
Fonction 2s (*n* = 2) : la fonction 2s s'annule exactement pour la valeur $r = 2\ a_o$ (a_0 représente le rayon de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental) On dit qu'elle possède une surface nodale sphérique (ensembles des points où la fonction s'annule). La fonction change de signe quand on traverse cette surface nodale. On la représente par 2 sphères concentriques et on en hachure la sphère intérieure par exemple (pour indiquer le changement de signe). La Figure III-1 montre la représentation des deux fonctions 1s et 2s.

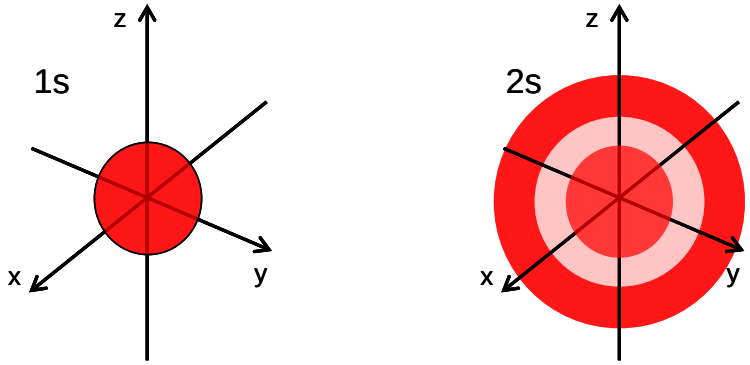


Figure III-1 : représentation des orbitales 1s et 2s. Pour cette dernière la zone blanche correspond à une zone de l'espace où la probabilité de trouver l'électron est très faible. Cette zone a pour frontière une surface nodale, c'est-à-dire la surface sur laquelle la fonction d'onde ψ s'annule. Par convention, on représente la surface frontière des orbitales où la probabilité de trouver l'électron est de 90 %.

III.2.5.2. Fonctions *n*p (*l* = 1 ; *m* = ±1 ; 0)

On représente des combinaisons linéaires de ces fonctions qui ont l'avantage d'être des fonctions réelles et de privilégier les 3 axes de coordonnées *x*, *y* et *z*. On les nomme np_x, np_y et npz.
Elles ne sont plus de symétrie sphérique mais ont un caractère directionnel : la fonction *n*p n'a pas la même valeur dans toutes les directions de l'espace.
Par exemple np_z privilégie la direction *z* : à *z* fixé, la fonction prend la même valeur pour tous les points situés à la même distance *r* du noyau. Elle est de **symétrie cylindrique** autour de l'axe *z*.
La fonction est rigoureusement nulle pour tous les points $z = 0$, c'est à dire dans le plan *x*O*y*. Ce plan est un plan nodal. Elle change de signe de part et d'autre de ce plan.
De même, np_x est de symétrie cylindrique autour de l'axe O*x*, et admet le plan *y*O*z* comme plan nodal. np_y est de symétrie cylindrique autour de l'axe O*y*, et admet le plan *x*O*z* comme plan nodal. La Figure III-2 donne une représentation de ces trois fonctions.

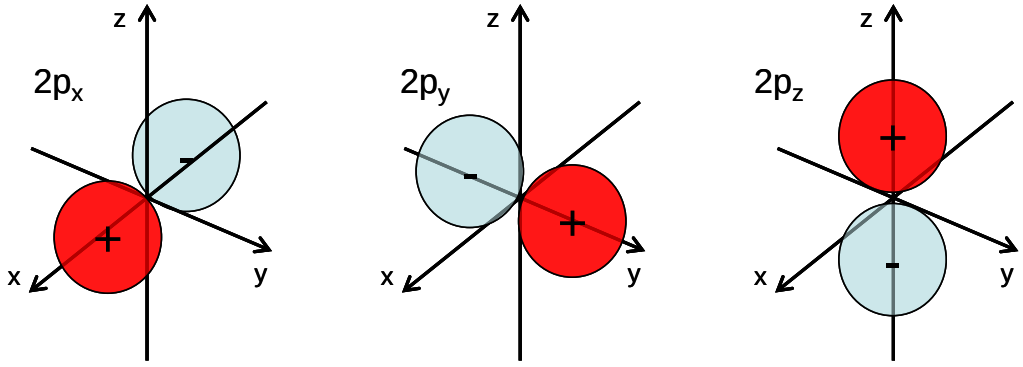


Figure III-2 : représentation des orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Les surfaces nodales passent au travers du noyau et séparent les deux lobes de chaque orbitale. De part et d'autre du plan nodal la fonction d'onde ψ change de signe. Par convention, on représente la surface frontière des orbitales où la probabilité de trouver l'électron est de 90 %.

III.2.5.3. Fonctions *n*d (*l* = 2 ; *m* = ± 2 ; ± 1 ; 0)

La Figure III-3 donne une représentation des 5 fonctions d.

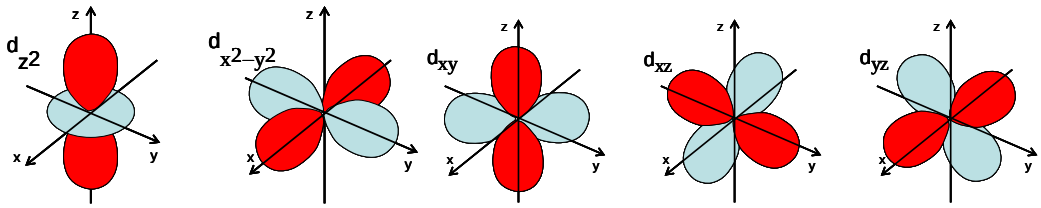


Figure III-3 : représentation des orbitales 3d. Par convention, on représente la surface frontière des orbitales où la probabilité de trouver l'électron est de 90 %.

Chapitre IV. Les atomes polyélectroniques

IV.1. Orbitales atomiques des atomes polyélectroniques

IV.1.1.Résolution de l'équation de Schrödinger

On ne peut pas résoudre l'équation de Schrödinger simplement lorsque l'atome possède deux électrons ou plus car le terme de répulsion entre les électrons, qui empêchant la séparation des variables, ne permet pas la résolution exacte de l'équation de Schrödinger.
On utilise des méthodes approchées qui rendent les électrons indépendants.
La fonction d'onde décrivant l'ensemble des *Z* électrons est une fonction polyélectronique $\Psi(e_1, e_2 \ldots e_Z)$ décrite en première approximation comme le produit de fonctions mono électroniques qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron.

$$\Psi(e_1, e_2 \ldots e_Z) \approx \Psi(e_1) \times \Psi(e_2) \times \ldots \times \Psi(e_Z)$$

L'énergie électronique totale est en première approximation la somme des énergies de chaque électron.

$$E(e_1, e_2 \ldots e_Z) \approx E(e_1) + E(e_2) + \ldots + E(e_Z)$$

IV.1.2. Expression des orbitales atomiques (O.A.)

Chaque O.A est décrite comme le produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire :
$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_n(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

- partie angulaire identique à celles des fonctions d'ondes de l'atome d'hydrogène.
- partie radiale tient compte de *Z* et des autres électrons (interactions entre électrons).

IV.1.3. Énergies des orbitales atomiques

Pour un atome poly électronique, l'énergie des O.A. dépend des 2 nombres quantiques *n* et *l*. (pour l'atome H, l'énergie des fonctions d'ondes ne dépend que de *n*).

- *n* décrit une couche et *l* décrit une sous-couche.
- existence d'O.A dégénérées : même valeurs de *n* et *l* (3 O.A. 2p par exemple).

La règle de Klechkowsky donne l'ordre en énergie des OA

- l'énergie croît avec $(n + l)$
- pour une même valeur de $n + l$, l'énergie croît avec *n*

La règle graphique de Klechkowsky permet de retrouver aisément l'ordre des niveaux d'énergie.
Remarque : un électron dans un atome polyélectronique est caractérisé par 4 nombres quantiques : *n*, *l*, *m* et m_s.

IV.2. Configuration électronique des atomes polyélectroniques

IV.2.1. Principe de stabilité

Configuration électronique des électrons lorsque l'atome est à l'état fondamental : les électrons se placent sur les niveaux d'énergie en commençant par les niveaux de plus basse énergie.

IV.2.2. Principe de Pauli

Dans un atome, 2 électrons ne peuvent avoir leurs 4 nombres quantiques identiques.
Conséquences : une orbitale atomique étant définie par les trois nombres quantiques *n*, *l* et *m*, elle ne peut contenir au maximum que deux électrons de nombres quantiques de spin m_s différents.
Exemples :
le calcium $_{20}Ca$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$
le titane $_{22}Ti$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$
On écrit $2p^6$ pour simplifier l'écriture : $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2$

Attention : le niveau d'énergie des O.A. 4s et 3d sont assez proches. Lorsque la sous couche 3d commence à se remplir, elle devient plus stable que la sous couche 4s. Dans l'ion Ti^{2+}, ce sont les électrons 4s qui sont arrachés : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^0$

IV.2.3. Règle de Hund

Lorsque plusieurs électrons occupent des O.A de même énergie (dégénérées), la configuration la plus stable est obtenue lorsque les électrons se répartissent dans le maximum de ces O.A, avec des nombres quantiques de spin m_S identiques.

Remarque :

- les électrons occupant les O.A d'énergies les plus basses sont appelés électrons de cœur.
- les électrons occupant les O.A d'énergies les plus hautes sont appelés électrons de valence. Ils sont à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

IV.3. Classification périodique des éléments

IV.3.1.Structure de la classification périodique

Les atomes sont rangés par numéro atomique croissant et respectent la périodicité des configurations électroniques.
Existence de 4 blocs : s, p, d, et f.

- bloc d'éléments s (familles 1 et 2)
- bloc d'éléments p (familles 13 à 18)
- bloc d'éléments d (familles 3 à 10 : nd^i avec $n = 3$, 4 ou 5 et $1 \leq i \leq 10$)
- bloc d'éléments f (nf^i avec $n = 4$ ou 5 et $1 \leq i \leq 14$)
- cas particuliers de H et He qui n'appartiennent à aucun bloc

IV.3.2. Analyse par périodes

Chaque période débute par le remplissage d'une sous-couche ns et s'achève par celui de la sous-couche *n*p.

Première période : H ($1s^1$) et He ($1s^2$)
Deuxième période : de Li ($2s^1$) à Ne ($2s^22p^6$)
Troisième période : de Na ($3s^1$) à Ar ($3s^23p^6$)
Quatrième période : de K ($4s^1$) à Kr ($3d^{10}4s^24p^6$)
Le remplissage de la sous-couche 4f ne commence qu'à la 6ème période.

IV.3.3. Analyse par familles

Les colonnes regroupent les éléments qui possèdent des configurations électroniques de valence analogues. Les électrons de valence étant responsables des propriétés chimiques des éléments, celles-ci sont voisines pour les éléments d'une même colonne.
Famille 1 : les métaux alcalins (ns^1) ne possèdent qu'un électron sur la couche externe ; ils ont tendance à donner des cations (Na^+, K^+…)
Famille 2 : les métaux alcalino-terreux (ns^2) possèdent 2 électrons sur la couche externe ; ils ont aussi tendance à donner des cations (Mg^{2+}, Ca^{2+}…)
Famille 17 : les halogènes (ns^2np^5) possèdent 7 électrons sur la couche externe ; ils ont tendance à donner des anions (Cl^-, Br^-, I^- …)
Famille 18 : les gaz inertes (ns^2np^6) possèdent 8 électrons sur la couche externe et donc une stabilité remarquable.

Remarque : il y a évolution continue des propriétés des éléments le long d'une période (par exemple, le caractère métallique très marqué pour les familles 1 et 2 et les éléments de transition, devient plus faible pour les autres familles puis nul pour la famille 17). Il y a aussi évolution continue des propriétés des éléments le long d'une colonne (par exemple, dans la famille 14, $_6$C est un non-métal, $_{14}$Si et $_{32}$Ge des semi-métaux et $_{50}$Sn et $_{82}$Pb des métaux).

IV.4. Evolution des propriétés atomiques

IV.4.1. Notion d'écran, nombre de charge effective

Les O.A. ont un rayon qui croit avec *n*. Les électrons "périphériques" qui occupent les O.A. de valence (plus hautes en énergie) sont séparés du noyau par ceux qui occupent les O.A. de cœur (plus basses en énergie).
L'attraction exercée par le noyau sur ces électrons de valence est fortement diminuée par la présence des électrons de cœur. Tout se passe comme si les électrons de valence interagissaient avec un noyau de charge effective $Z^* \times e < Z \times e$.
On pose $Z^* = Z - \sigma_i$
σ_i : constante d'écran. $\sigma_i \times e$ est une charge fictive qui représente l'effet exercé par les autres électrons *j* sur l'électron *i*.

IV.4.2. Calcul de la constante d'écran par la méthode de Slater

Pour un électron *i* *n*s ou *n*p, la constante d'écran d'un électron *j* situé sur une couche *n*' vaut :

- 0 si $n' > n$
- 0,35 si $n' = n$ (0,31 pour 1s)
- 0,85 si $n' = n - 1$
- 1 si $n' < n - 1$

Pour un électron *i* *n*d ou *n*f, la constante d'écran d'un électron *j* situé sur une couche *n*' vaut :

- 0 si $n' > n$

- 0,35 si $n' = n$ (1 pour les électrons ns et np)
- 1 si $n' < n$

En résumé (Tableau IV-1):

		Etats de l'électron *j*						
		1s	2s ; 2p	3s ; 3p	3d	4s ; 4p	4d	5s ; 5p
Etat de l'électron *i*	1s	0,31	0	0	0	0	0	0
	2s ; 2p	0,85	0,35	0	0	0	0	0
	3s ; 3p	1	0,85	0,35	0	0	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0	0	0
	4s ; 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0	0
	4d	1	1	1	1	1	0,35	0
	5s ; 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,35

Tableau IV-1 : valeurs des contributions de la constants d'écran suivant la position des électrons i et j

Exemple : le béryllium : ${}_4$Be $1s^2 2s^2$
La Figure IV-1 montre les deux cas possibles : électron *i* sur la 1s ou sur la 2s.

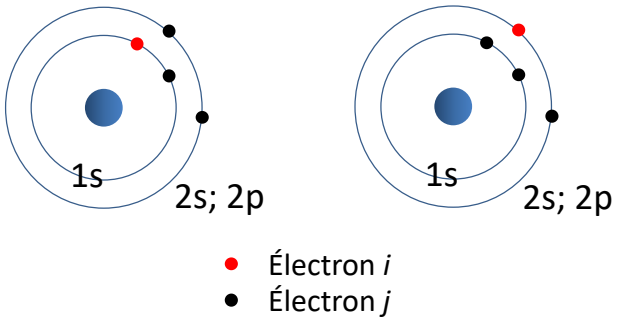


Figure IV-1 : positions possibles pour l'électron i pour le bérillium

Electron *i* sur 1s : $Z^* = Z - (1 \times 0{,}31 + 2 \times 0) = 3{,}69$
$\Rightarrow$ Un électron sur la sous-couche 1s voit le noyau avec une charge +3,69
Electron *i* sur 2s : $Z^* = Z - (2 \times 0{,}85 + 1 \times 0{,}35) = 1{,}95$
$\Rightarrow$ Un électron sur la sous-couche 2s voit le noyau avec une charge +1,95

En réalité seule la seconde valeur a une signification car les propriétés chimiques des éléments sont liées aux électrons périphériques. La vraie valeur de Z^* sera donc de 1,95.

IV.4.3. Evolution du nombre de charge effective :

Z^* augmente régulièrement de gauche à droite sur une ligne (car Z augmente d'une unité d'une case à la suivante et σ augmente de moins d'une unité).
Quand on change de ligne, Z^* diminue brusquement, car Z augmente d'une unité et σ augmente considérablement (on change de couche, l'écrantage est beaucoup plus important).

IV.4.4. Rayon des orbitales, rayon atomique

Une valeur approchée du rayon d'une orbitale est donnée par : $r = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$.

Le rayon des O.A. de valence est appelé rayon atomique.
Le rayon atomique diminue quand on se déplace de gauche à droite sur une période : en effet, *n* reste identique et Z^* augmente. Il augmente brusquement lorsque l'on passe de la fin d'une période au début de la suivante : *n* augmente et Z^* diminue.
Sur une colonne, le rayon atomique augmente lorsqu'on se déplace vers le bas (en effet *n* augmente et Z^* varie peu). Le Tableau IV-2 donne les valeurs de *r* (en nm) pour certains éléments.

1							18
H 53	2	13	14	15	16	17	**He** 31
Li 163	**Be** 109	**B** 82	**C** 65	**N** 55	**O** 47	**F** 41	**Ne** 36
Na 217	**Mg** 168	**Al** 137	**Si** 115	**P** 100	**S** 88	**Cl** 78	**Ar** 71
K 332	**Ca** 256	**Ga** 146	**Ge** 129	**As** 116	**Se** 105	**Br** 96	**Kr** 88
Rb 386	**Sr** 300	**In** 171	**Sn** 151	**Sb** 135	**Te** 122	**I** 112	**Xe** 102

Tableau IV-2 : valeurs des rayons atomiques (en nm) des éléments chimiques

En ce qui concerne les rayons ioniques, un cation a un rayon plus petit que l'atome (la perte d'un électron entraîne une diminution de l'effet d'écran : Z^* augmente, donc *r* diminue).
Un anion a un rayon plus grand que l'atome (pour les raisons inverses).

IV.4.5. Energie des orbitales

L'énergie d'une orbitale est d'autant plus basse que l'interaction entre le noyau et l'électron est forte (Z^* grand et *r* petit).
Les énergies des orbitales de valence s et p s'abaissent quand on se déplace de la gauche vers la droite sur une période et de bas en haut dans une colonne : en effet les électrons sont de plus en plus proches du noyau, donc placés sur des niveaux plus bas. Le Tableau IV-3 donne les valeurs des énergies des O.A. pour certains éléments.

	1						18
	H						**He**
1s	– 13,6	2	13	14	15	16	17	– 24,8
	Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
2s	– 5,4	– 9,4	– 14,7	– 19,4	– 25,6	– 32,4	– 40,1	– 48,4
2p	—	—	– 5,7	- 10,7	– 12,9	– 15,9	– 18,6	– 21,6
	Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
3s	– 5,2	– 7,6	– 11,3	– 15,0	– 18,4	– 20,9	– 25,3	– 29,2
3p	—	—	– 6,0	– 7,8	– 9,8	– 11,7	– 13,7	– 15,8
	K	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
4s	– 4,4	– 6,1	– 12,6	– 15,6	– 17,7	– 20,9	– 24,5	– 27,2
4p	—	—	– 6,0	– 7,5	– 9,2	– 10,9	– 12,6	– 14,0

Tableau IV-3 : valeurs calculées des énergies des O.A. (en eV) des éléments chimiques

IV.4.6. Energie d'ionisation (E_i)

E_i : C'est l'énergie minimale à fournir pour arracher un électron à l'atome gazeux.

$$A_{(g)} \rightarrow A^+_{(g)} + e^-_{(g)}$$

Plus l'électron est éloigné du noyau, moins il subit l'attraction du noyau ; il est donc d'autant plus facile de l'arracher et l'E_i est d'autant plus faible.

E_I croit quand on se déplace selon une période (augmentation de la charge effective), et décroît quand on descend dans une colonne. Le Tableau IV-4 donne les valeurs des énergies de première ionisation de certains éléments.

1							18
H 13,6	2	13	14	15	16	17	**He** 24,6
Li 5,4	**Be** 9,3	**B** 8,3	**C** 11,3	**N** 14,5	**O** 13,6	**F** 17,4	**Ne** 21,6
Na 5,1	**Mg** 7,6	**Al** 6,0	**Si** 8,2	**P** 10,5	**S** 10,4	**Cl** 13,0	**Ar** 15,8
K 4,3	**Ca** 6,1	**Ga** 6,0	**Ge** 7,9	**As** 9,8	**Se** 9,8	**Br** 11,8	**Kr** 14,0
Rb 4,2	**Sr** 5,7	**In** 5,8	**Sn** 7,3	**Sb** 8,6	**Te** 9,0	**I** 10,5	**Xe** 12,1

Tableau IV-4 : valeurs calculées des énergies de première ionisation (en eV) des éléments chimiques

On définit des énergies d'ionisation successives qui sont de plus en plus grandes.

IV.4.7. Affinité électronique (AE)

L'affinité électronique AE est l'énergie de capture d'un électron par un atome gazeux, à 0 K.

$$A_{(g)} + e^-_{(g)} \rightarrow A^-_{(g)}$$

L'affinité électronique a tendance à augmenter en valeur absolue quand on se déplace sur une période de la gauche vers la droite. Les alcalino-terreux (qui ont leurs sous-couches ns complètes) et les gaz inertes (qui ont leurs sous-couches *n*s et *n*p complètes) ont une affinité nulle. L'affinité électronique varie peu sur une colonne. Le Tableau IV-5 donne les valeurs des affinités électroniques (AE) de certains éléments.

1							18
H – 0,75	2	13	14	15	16	17	**He** 0
Li – 0,62	**Be** 0	**B** – 0,28	**C** – 1,26	**N** 0	**O** – 1,46	**F** – 3,40	**Ne** 0
Na – 0,55	**Mg** 0	**Al** – 0,44	**Si** – 1,39	**P** – 0,75	**S** – 2,08	**Cl** – 3,62	**Ar** 0
K – 0,50	**Ca** 0	**Ga** – 0,30	**Ge** – 1,23	**As** – 0,81	**Se** – 2,02	**Br** – 3,37	**Kr** 0
Rb – 0,49	**Sr** 0	**In** – 0,30	**Sn** – 1,11	**Sb** – 1,07	**Te** – 1,97	**I** – 3,06	**Xe** 0

Tableau IV-5 : Valeurs expérimentales des AE (en eV) de certains éléments

IV.4.8. Electronégativité

L'électronégativité (χ) est la grandeur (sans dimension) qui mesure la capacité d'un atome à attirer les électrons à l'intérieur d'une molécule.
Plus un atome attire les électrons, plus il est électronégatif.
Il existence trois échelles d'électronégativité (Mulliken, Allred-Rochow, Pauling) dont l'utilisation est essentiellement qualitative.

- Échelle de Mulliken : moyenne de l'énergie d'ionisation et de la valeur absolue de l'affinité électronique (en eV)
- Échelle de Pauling : pour la réaction de formation d'une molécule diatomique hétéro nucléaire : $A_{2(g)} + B_{2(g)} \rightarrow 2AB_{(g)}$, le carré de la différence d'électronégativité entre A et B est égal à :
- $(\chi_A - \chi_B)^2 = D_{A-B} - \frac{1}{2}(D_{A-A} - D_{B-B})$, D_{X-X} étant l'énergie de dissociation de X–X.
- Échelle de Allred et Rochow : l'électronégativité est donnée par la force électrostatique d'attraction du doublet de la liaison AB par A ou par B ; elle est donc fonction du rapport $\frac{Z_X^*}{r^2}$, X = A ou B et *r* le rayon covalent de A ou B.

L'échelle de Pauling est la plus utilisée par les chimistes, mais les 3 échelles sont pratiquement proportionnelles.
L'électronégativité croit lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut dans la classification périodique.
L'électronégativité des gaz rares est nulle.
Le fluor a la plus forte électronégativité, suivi de l'oxygène.
(Voir classification périodique en annexe)

Chapitre V. Liaison dans les molécules isolées – Théories simples

V.1. Généralités sur la liaison chimique

Les atomes ont généralement tendance à se lier entre pour former des molécules ou des composés cristallins comme les métaux et les composés ioniques. Par exemple, l'oxygène et l'hydrogène existent sous forme de molécules O_2 et H_2 et sont instables sous forme atomique. Le sodium et le chlore sont stables sous forme d'ions Na^+ et Cl^-.
Seuls restent stables à l'état d'atomes isolés les gaz inertes : hélium, néon, argon, krypton, xénon et radon. Si ces atomes n'ont pas tendance à se lier, c'est que leurs configurations électroniques sont particulièrement stables ; elles correspondent à la couche externe complète :

- 2 électrons pour He ($1s^2$)
- 8 électrons pour les autres gaz inertes ($ns^2\ np^6$) : c'est le fameux octet.

Remarque : De nombreux composés des gaz inertes ont pu être synthétisé depuis 1960. Les premiers ont été les composés fluorés du xénon (XeF_2, XeF_4, XeF_6) car le xénon est le gaz rare stable qui possède l'énergie d'ionisation la plus faible et le fluor, l'élément le plus oxydant. La formation de ces composés ne peut être expliquée que par la théorie quantique de la liaison chimique.

Les autres atomes qui ne possèdent pas une couche complète, auront tendance à former des liaisons chimiques ; ainsi, des électrons leur seront ajoutés ou retranchés, de sorte qu'ils puissent acquérir la structure du gaz inerte le plus proche.
En 1916, Lewis a proposé que deux atomes d'hydrogène mettent en commun leur électron célibataire pour former un doublet d'électrons, responsable de la liaison covalente, de telle sorte que chaque noyau « voit » deux électrons comme s'il était entouré d'une couche complète.
De la même manière, on explique comment dans des molécules telles que HCl, Cl_2, H_2O, CH_4, etc …, la mise en commun d'une ou de plusieurs paires d'électrons permet à chaque atome d'hydrogène de « voir » deux électrons, à chaque atome de chlore, d'oxygène, de carbone, etc …de « voir » un octet sur sa couche externe.
Cette théorie bien que simpliste est très commode pour établir les structures électroniques des molécules.

V.2. Nature de la liaison covalente dans H_2

V.2.1. Cohésion d'une molécule

Pourquoi l'entité H_2 est-elle énergétiquement plus stable que deux atomes d'hydrogène séparés à grande distance l'un de l'autre ?
Examinons ce qui se passe du point de vue énergétique lorsque l'on rapproche à partir de l'infini deux atomes d'hydrogène. On choisit comme zéro d'énergie, l'énergie des atomes isolés car ce qui est intéressant est la variation d'énergie du système lors du rapprochement des deux atomes.
Quelles sont les forces qui se manifestent lorsque deux atomes d'hydrogène se rapprochent ? Chacun étant constitué d'un proton et d'un électron (on appelle A et B les deux atomes d'hydrogène)

- Il y a attraction de l'électron de A par le proton de B et inversement.
- Il y a répulsion des deux électrons, mais les électrons « bougent » très rapidement et en moyenne s'évitent.

- Il y a répulsion des deux protons, cette répulsion devient très importante à très courte distance.

La Figure V-1 présente ces différentes interactions.

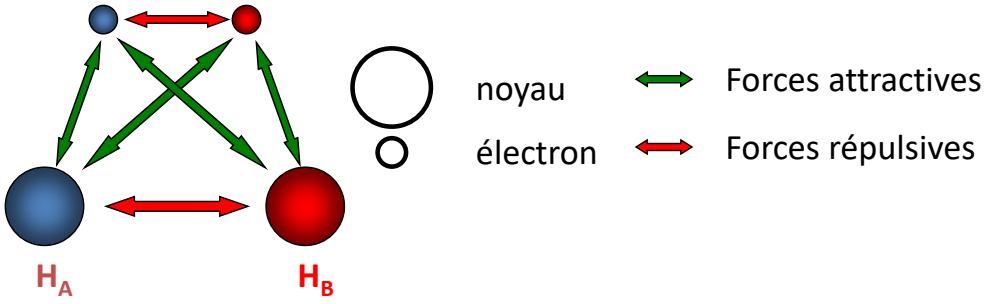


Figure V-1 : représentation des différentes interactions dans la molécule de H_2

Il a été montré par des calculs de mécanique quantique que le bilan des forces est attractif quand les deux atomes d'hydrogène se rapprochent : ce sont les forces attractives proton-électron qui sont prédominantes. L'évolution de l'énergie potentiel en fonction de la distance entre les deux atomes H_A et H_B pour la molécule de H_2 est présenté Figure V-2.

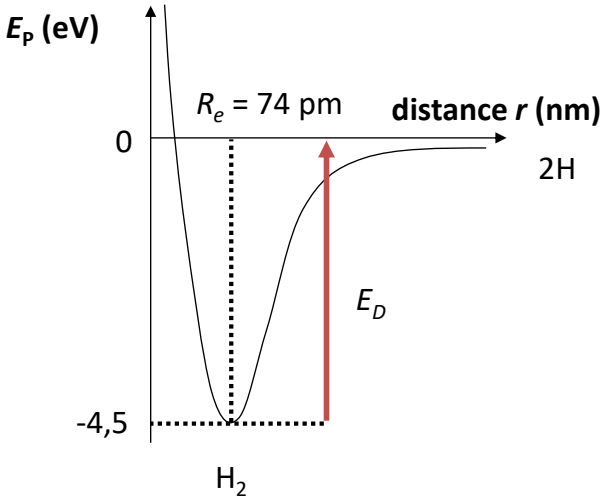


Figure V-2 : évolution de l'énergie potentielle E_P en fonction de la distance entre les deux atomes d'hydrogène pour la molécule de H_2

On observe un abaissement de l'énergie totale lorsque la distance r diminue jusqu'à une distance d'équilibre R_e à partir de laquelle la force de répulsion entre les deux protons devient dominante et l'énergie remonte. L'énergie du système passe donc par un minimum lorsque r varie : il s'est formé une entité stable et l'on dit qu'il s'est formé une liaison. R_e est la longueur de liaison et vaut 0,074 nm pour la molécule de dihydrogène.

V.2.2. Energie de dissociation de liaison

Pour séparer les deux atomes de la molécule de dihydrogène, il faut fournir une énergie qui vaut en valeur absolue l'énergie du puits de potentiel : on l'appelle l'énergie de dissociation de la liaison. Pour H_2, elle a comme valeur E_D = 4,5 eV soit 430 kJ.mol^{-1}.

V.2.3. La liaison covalente – les molécules

La liaison covalente résulte de la mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons (doublets liants). Ces électrons de liaison sont localisés entre les deux noyaux qui les lient. Il peut exister des liaisons multiples (doubles ou triples).
Les édifices atomiques liés par des liaisons covalentes sont des molécules ou des ions moléculaires s'ils sont chargés.

Remarque : dans certains cas, un grand nombre d'atomes sont liés par liaison covalente : on a affaire à des macromolécules (polymères) ou à des cristaux covalents (par exemple le graphite ou le diamant).

V.3. Représentation de Lewis

V.3.1. Règles à appliquer pour trouver la représentation de Lewis

- Les seuls électrons représentés sont ceux de la couche externe (électrons de valence)
- Les doublets sont représentés par des tirets –
- Les électrons célibataires par des points •
- La couche de valence est stable si elle a la configuration d'un octet ($ns^2\ np^6$)

V.3.1.1. Exemples d'atomes et d'ions simples

Fluor	$Z = 9$	$2s^2\ 2p^5$ (1 électron célibataire)
Oxygène	$Z = 8$	$2s^2\ 2p^4$ (2 électrons célibataires)
Azote	$Z = 7$	$2s^2\ 2p^3$ (3 électrons célibataires)
Carbone	$Z = 6$	$2s^2\ 2p^2$ (2 électrons célibataires)

La Figure V-3 montre les représentations de Lewis pour quelques atomes de la 2e période.

Figure V-3 : représentation de Lewis pour des éléments de la 2e période

Le nombre d'OA disponible est égal à 4 sur la couche $n = 2$. La valence est pour un atome neutre égale au nombre d'atomes célibataires.

V.3.1.2. Exemples de molécules et d'ions moléculaires

On considère l'atome dans l'état où il peut former le nombre maximum de liaisons, on obtient alors la stabilisation maximale ; on fait apparaître le nombre maximal d'électrons célibataires sans chercher à utiliser les orbitales de la couche $n + 1$.
Exemples : C $\rightarrow$ 4 électrons célibataires ; N $\rightarrow$ 3 électrons célibataires et un doublet

La Figure V-4 illustre l'application de la théorie de Lewis pour quelques molécules simples.

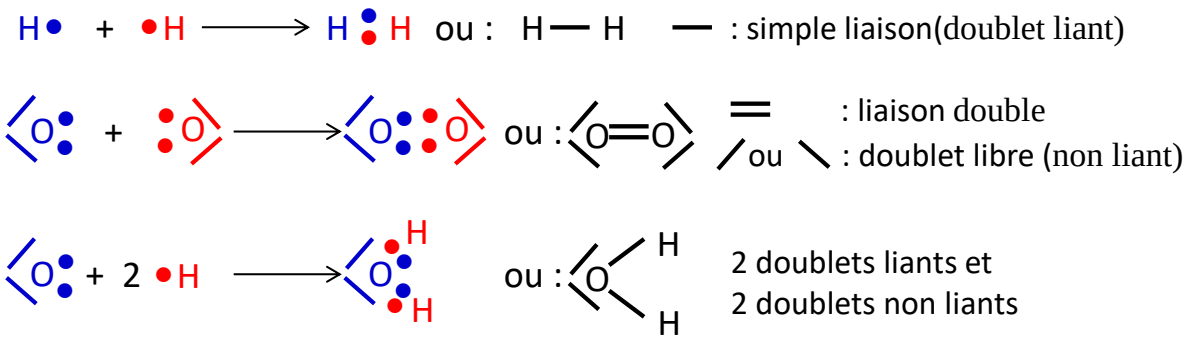


Figure V-4 : representation selon la théorie de Lewis de quelques molécules simples : H_2, O_2 et H_2O

V.3.2. Exceptions à la règle de l'octet

Hormis l'hydrogène et l'hélium (qui suivent la loi du duet), deux exceptions peuvent être notées :

V.3.2.1. Composés déficients en électrons

La méthode de Lewis ne peut s'appliquer aux atomes ayant moins de quatre électrons de valence comme le bore ($2s^2\ 2p^1$) ou le béryllium ($2s^2$). La Figure V-5 illustre ce cas pour la molécule de BF_3. La lacune électronique est représentée par une case vide.

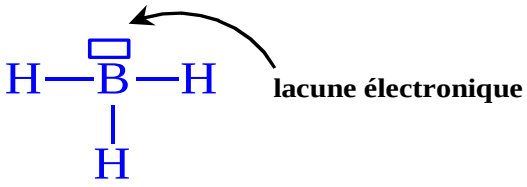


Figure V-5 : représentation de BF_3 selon le modèle de Lewis. Le bore est entouré de 6 électrons : Trois qui lui sont propres et Trois qui proviennent des hydrogène (un par atome d'hydrogène)

V.3.2.2. Composés hypervalents

Les éléments de la 3^e période ou des suivantes peuvent être entourés d'un nombre de paires d'électrons supérieur à 4. En effet, à partir de n = 3, les sous couches d sont disponibles et peuvent être occupées. On retrouve ce cas pour le phosphore et le soufre qui peuvent respectivement s'entourer jusqu'à 10 et 12 électrons. La Figure V-6 illustre ce cas pour la molécule de SF_6.

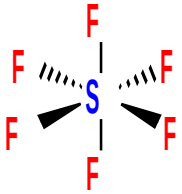


Figure V-6 : représentation de SF_6 selon la théorie de Lewis. Pour simplifier la dessin les doublets non liants des atomes de fluor n'ont poas été représentés

V.3.2.3. Radicaux

Certains composés ont un nombre impair d'électrons, il n'est pas possible d'apparier tous les électrons.
Par exemple NO est un radical où l'atome d'azote n'est entouré que de 7 électrons comme le montre la Figure V-7.

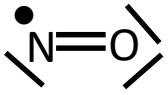


Figure V-7 : représentation du radical NO selon le modèle de Lewis

V.3.3. Acides et bases de Lewis

Un acide de Lewis est une entité pour laquelle un atome présente un défaut d'au moins une paire d'électrons par rapport à la règle de l'octet (donc une lacune électronique).
Ex : BF_3
Une base de Lewis est une entité qui possède une paire libre susceptible d'être mise en commun pour former une nouvelle liaison.
On peut alors avoir une réaction du type acide –base de Lewis : le doublet de la base est donnée à l'entité possédant la lacune, il se forme une liaison, mais il apparaît des charges sur chacun des 2 atomes liés, ce sont des charges formelles.
L'ion H^+ est un exemple particulier d'acides de Lewis.

$$H^+ + \overline{N}H_3 \rightarrow NH_4^+$$

En résumé, la règle de Lewis est limitée à des cas simples, elle est rapide à mettre en œuvre. Par contre elle ne donne aucune idée sur la géométrie des molécules.

V.4. Géométrie des molécules ; règle de Gillepsie ou VSEPR

La géométrie d'une molécule peut être prédite à partir d'un décompte des doublets liants et non liants autour de chaque atome. Pour cela on se sert d'un modèle établit par Gillepsie en 1957. Cette méthode est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence, « Valence Shell Electron Pair Repulsion » en anglais ou VSEPR.

- Règle : Autour d'un atome central les doublets d'électrons de la couche de valence tendent à s'éloigner au maximum les uns des autres de façon à rendre leur répulsion mutuelle minimale (conséquence du principe de Pauli).
- Méthode à suivre pour déterminer la géométrie. On compte le nombre *n* de doublets liants X et le nombre *m* de doublets non liants E autour d'un atome central A ; ce qui donne la formule de Gillespie AX_nE_m. (Attention ! les nombres *n* et *m* ne représentent les nombres quantiques n et m vues précédemment !
- Conseil : Les étudiants peuvent se familiariser avec cette approche en travaillant avec des balles de tennis par exemple représentant les doublets liants ou non liants qu'ils peuvent placer autour d'une balle plus petite (bille calot par exemple qui peut représenter l'atome central A)

V.4.1. Détermination de la géométrie

En première approximation, on ne différencie pas les doublets liants et non liants, ni les liaisons simples et multiples. Cette distinction sera discutée dans le paragraphe suivant.
On divise l'espace de façon à déterminer $n + m$ directions équivalentes, ce qui donne :

V.4.1.1. $n + m = 2$

AX_2 : géométrie linéaire et AXE (Figure V-8)

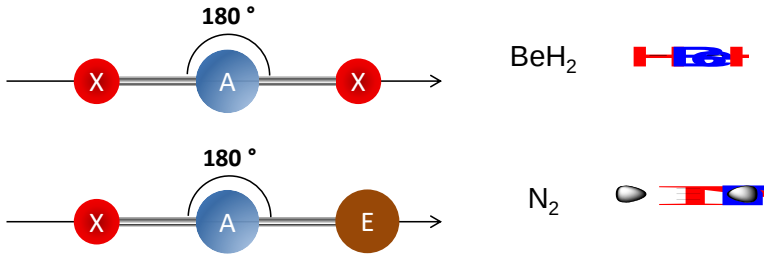


Figure V-8 : représentation des molécules AX_2 (ex : BeH_2) et AXE (Ex : N_2)

On peut également citer CO_2 et C_2H_2 (géométrie de l'atome de carbone entre un autre atome de carbone et un atome d'hydrogène).

V.4.1.2. $n + m = 3$

AX_3 : Géométrie triangulaire plane (angles de 120°) (Figure V-9)
Exemples : BF_3 (géométrie de l'atome de bore), C_2H_4 (géométrie de l'atome de carbone à 3 voisins)
AX_2E : géométrie de l'atome d'étain dans $SnCl_2$ et d'un atome d'azote doublement lié. Sans tenir compte du doublet non liant de l'atome central, la molécule sera décrite comme une molécule coudée ou en « V ».
AXE_2 : géométrie d'un atome d'oxygène doublement lié.

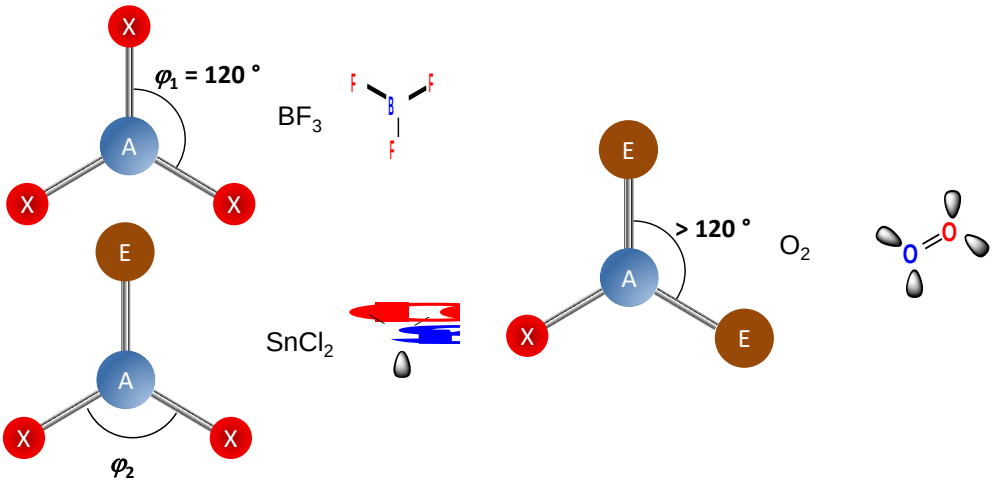


Figure V-9 : représentation des molécules AX_3 (ex : BF_3), AX_2E (ex $SnCl_2$) et AXE_2 (ex : O_2). Comme on le verra par la suite $\varphi_2 < \varphi_1 = 120°$

V.4.1.3. $n + m = 4$

AX_4 : géométrie tétraédrique (angles 109,5°) (Figure V-10)

Exemple : CH_4 (géométrie de l'atome de carbone à 4 voisins)
AX_3E (géométrie de l'atome d'azote dans NH_3 et dans les amines). Sans tenir compte du doublet non liant de l'atome central, la molécule sera décrite comme une pyramide à base triangulaire.
AX_2E_2 (géométrie de l'atome d'oxygène dans H_2O et dans les alcools). Sans tenir compte des doublets non liants de l'atome central, la molécule sera décrite comme une molécule coudée ou en « V ».
AXE_3 (géométrie d'un halogène simplement lié)

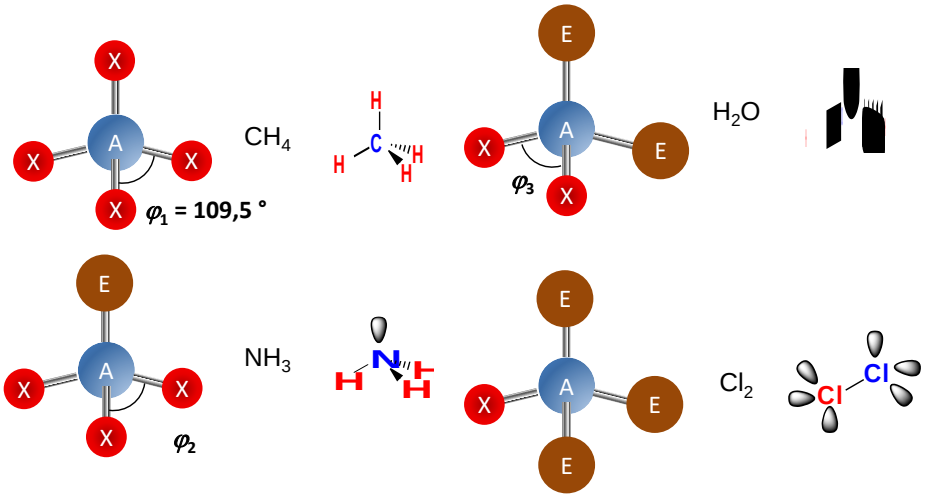


Figure V-10 : représentation des molécules AX_4 (ex : CH_4), AX_3E (ex NH_3), AX_2E_2 (ex H_2O) et AXE_3 (ex : Cl_2). Comme on le verra par la suite $\varphi_3 < \varphi_2 < \varphi_1 = 109{,}5°$

V.4.1.4. *n* + *m* = 5

AX_5 : bipyramide à base triangulaire (angles 90° et 120° dans le plan) (Figure V-11).
Exemple : PCl_5 (géométrie de l'atome de phosphore).
AX_4E (géométrie de l'atome de soufre dans SF_4). Sans tenir compte du doublet non liant de l'atome central, la molécule sera décrite comme un tétraèdre irrégulier.
AX_3E_2 (géométrie de l'atome de chlore dans ClF_3). Sans tenir compte des doublets non liants de l'atome central, la molécule sera décrite comme en forme de « T ».
AX_2E_3 (géométrie de l'atome de xénon dans XeF_2). Sans tenir compte des doublets non liants de l'atome central, la molécule sera linéaire.
En ce qui concerne la position des doublets non liants, il faut regarder les positions où les interactions de ces doublets non liants et les doublets liants est la plus faible possible. Pour cela il faut que le nombre d'interaction à 90° doublets liants – doublets non liants soit la plus faible possible. La Figure V-12 et Figure V-13 illustrent respectivement ces cas pour les géométries AX_4E et AX_3E_2. En ce qui concerne la géométrie AX_2E_3, on peut établir assez facilement que la configuration la plus stable correspond à celle où les trois doublets non liants sont à 120°. La molécule AX_2E_3 est donc linéaire en prenant en compte que les doublets liants.

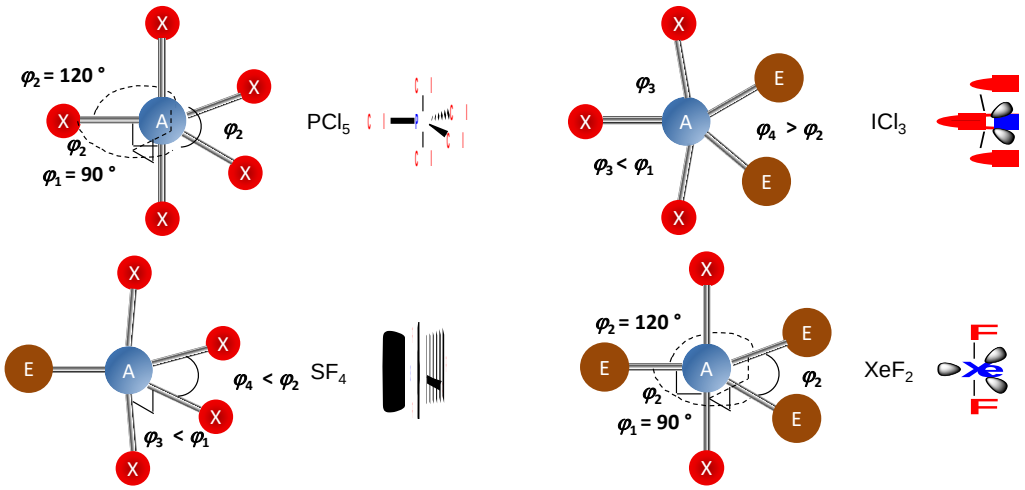


Figure V-11 : représentation des molécules AX_5 (ex : PCl_5), AX_4E (ex SF_4), AX_3E_2 (ex ICl_3) et AX_2E_3 (ex : XeF_2). Comme on le verra par la suite $\varphi_3 < \varphi_1 = 90°$ et $\varphi_4 > \varphi_2 = 120°$

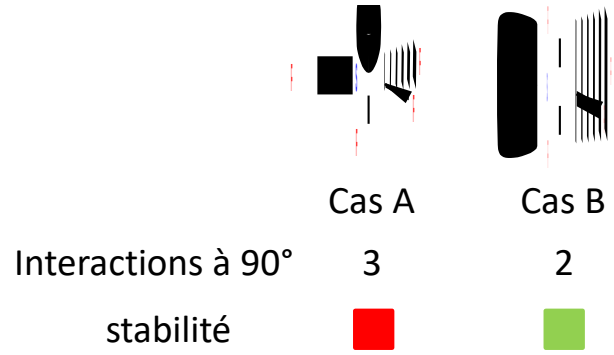


Figure V-12 : représentation des structures possibles pour une molécules AX_4E (ex SF_4). Dans le cas A on observe 3 interactions à 90° entre doublets non liants et doublets liants. Dans le cas B on en observe que 2. Le cas B correspondra donc à la structure la plus stable pour les molécules AX_4E.

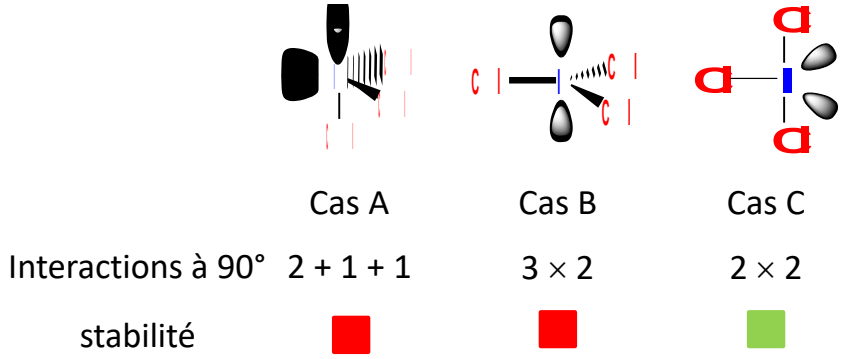


Figure V-13 : représentation des structures possibles pour une molécules AX_3E_2 (ex ICl_3). Dans le cas A on observe 3 interactions à 90° entre doublets non liants et doublets liants et une interaction entre deux doublets liants. Dans le cas B on observe 6 interactions à 90° entre doublets non liants et doublets liants. Dans le cas C on n'en observe que 4. Le cas C correspondra donc à la structure la plus stable pour les molécules AX_3E_2

V.4.1.5. $n + m = 6$

AX_6 : Octaèdre ou bipyramide à base carrée (angles 90°) (Figure V-14)

Exemple : SF_6 (géométrie de l'atome de soufre)
AX_5E (pyramide à base carrée ; géométrie de l'atome d'iode dans IF_5)
AX_4E_2 (plan carré ; géométrie de l'atome de xénon dans XeF_4)

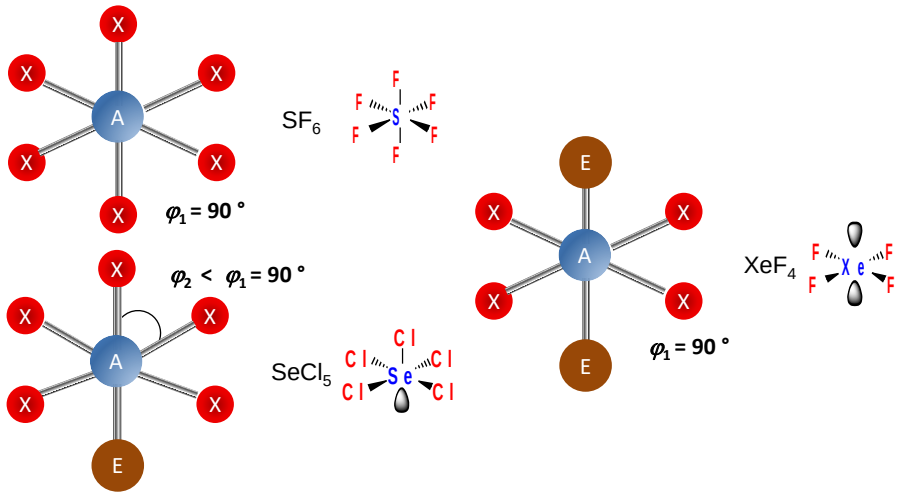


Figure V-14 : représentation des molécules AX_6 (ex : SF_6), AX_5E (ex $SeCl_5$) et AX_4E_2 (ex XeF_4). Comme on le verra par la suite $\varphi_2 < \varphi_1 = 90°$.

Dans le cas de la molécule XeF_4, les doublets non liants se placent à 180° pour éviter les interactions entre eux à 90° (source de forte instabilité).

V.4.2. Modification de l'angle valenciel

V.4.2.1. Influence des doublets non liants

Les doublets non liants sont plus encombrants que les doublets liants car ils ne sont retenus que par un seul atome. Ce qui resserre les angles entre les doublets liants.

Exemple 1 (Tableau V-1) :

Molécule	CH_4 (AX_4)	NH_3 (AX_3E)	H_2O (AX_2E_2)
Angle X–A–X	109,5°	107,3°	104,5°

Tableau V-1 : valeurs des angles de liaison pour les molécules où $n + m = 4$

Exemple 2 :
Dans les molécules SF_4, ClF_3 et XeF_2, les doublets non liants sont situés dans le plan central, où les angles sont de 120°.
Attention : Si la géométrie de l'atome central est fonction de $n + m$ (tétraédrique pour AX_4, AX_3E et AX_2E_2 par exemple, la géométrie de la molécule dépend du nombre de doublets liants n (pyramide tétraédrique pour AX_4, pyramide aplatie AX_3E et molécule coudée pour AX_2E_2)

V.4.2.2. Liaisons multiples

Dans la théorie de Gillespie, les liaisons multiples sont considérées comme des liaisons simples, mais plus volumineuses. Les triples liaisons étant plus volumineuses que les doubles.

Par exemple, dans $H_2C{=}O$, l'angle H–C–H vaut 115,8° et les angles H–C–O valent 122,1° au lieu de 120°.

V.4.2.3. Electronégativité de l'atome central et des atomes voisins

V.4.2.3.1. Electronégativité de l'atome central A

Pour les molécules possédant un doublet non liant, si l'atome central est plus électronégatif que ses voisins, il a tendance à attirer les doublets liants, ce qui augmente l'angle de liaison. Plus l'atome central est électronégatif et plus l'angle X–A–X est grand (Tableau V-2).

Molécule AX_3E	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
E.N. (A)	3,0	2,1	2,0	1,9
Angle X–A–X	107,3°	93,3°	91,8°	91,3°

Tableau V-2 : Influence de l'électronégativité de l'atome central sur l'angle valenciel des molécules AX_3E

V.4.2.3.2. Electronégativité des atomes voisins X

Pour les molécules possédant un doublet non liant, plus les atomes liés sont électronégatifs, et plus les angles entre les doublets liants diminuent (Tableau V-3).

Molécule AX_3E	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
E.N. (X)	4,0	3,0	2,8	2,5
Angle X–A–X	97,8°	100,3°	101,5°	102,0°

Tableau V-3 : Influence de l'électronégativité des atomes voisins sur l'angle valenciel des molécules AX_3E

Chapitre VI. Liaisons ioniques et liaisons covalentes

VI.1. La liaison ionique : Interaction électrostatique

VI.1.1. Les ions

Un ion est composé soit d'un seul atome ayant perdu ou gagné des électrons (ion simple), soit de plusieurs atomes liés entre eux ayant perdu ou gagné des électrons (ion complexe ou moléculaire).
Les éléments métalliques ont tendance à perdre un ou plusieurs électrons et à donner des cations (exemple : Na^+, K^+ pour les éléments de la colonne 1, Mg^{2+}, Ca^{2+} pour les éléments de la colonne 2). Les éléments non métalliques ont tendance à gagner un ou plusieurs électrons et à donner des anions (exemple : $Cl^–$, $Br^–$, $I^–$ pour les éléments de la colonne 17, $O^{2–}$, $S^{2–}$ pour les éléments de la colonne 16).
Entre les ions chargés électriquement s'exercent des forces électrostatiques coulombiennes. Comment ces forces permettent-elles d'expliquer la stabilité des structures ioniques cristallines ? Quelle est l'énergie de la liaison ionique dans ces structures ?

VI.1.2. Dipôle de charges en interaction coulombienne

VI.1.2.1. Charges ponctuelles

Un dipôle est constitué de deux charges opposées (+ q et – q) situées à une distance r, qui exercent mutuellement une force d'attraction coulombienne. L'énergie potentielle du dipôle est :

$$E_{(r)} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{q^2}{r}$$

$\varepsilon_0 = 8{,}854\times10^{-12}$ F.m^{-1} est la constante diélectrique, ou permittivité du vide.

VI.1.2.2. Modèle des sphères dures en interaction coulombienne

On considère tout d'abord, deux ions de charges opposés situés à une distance r : par exemple : Na^+ (de rayon r^+) et $Cl^–$ (de rayon $r^–$) de charges + e et – e. Ces ions sont sphériques (ce qui est vrai pour des ions simples). La charge de l'ion est concentrée au centre de la sphère. Les sphères sont impénétrables (la répulsion des nuages électroniques est infinie).
L'énergie potentielle est :

$E_{(r)} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{e^2}{r}$ pour une distance entre les ions $r \geq d = r^+ + r^–$)

VI.2. Polarisation des liaisons covalentes

VI.2.1. Polarisation d'une liaison covalente ; caractère ionique partiel

La molécule de dihydrogène H–H et le cristal de chlorure de sodium NaCl sont des cas limites. Dans le dihydrogène, ainsi que dans toutes les molécules diatomiques homonucléaires, le doublet de liaison est également réparti entre les deux atomes, la molécule est apolaire. Dans les cristaux ioniques, on peut considérer que le doublet de liaison est entièrement capté par un des deux atomes, ce qui donne une succession d'ions négatifs et positifs.

Dans une molécule diatomique AB, s'il y a une différence d'électronégativité entre les deux atomes, le doublet de liaison est plus attiré par l'atome le plus électronégatif ; il y a dissymétrie du nuage électronique : les barycentres des charges positive et négative ne sont pas confondus. Il y a polarisation de la liaison : la molécule est polaire.
Tout se passe comme s'il y avait une séparation de charges : $+ \delta \times e$ sur un noyau et $- \delta \times e$ sur l'autre ; δ appelé caractère ionique partiel, est un nombre compris entre 0 et 1. La figure Figure VI-1 présente la forme du nuage électronique du doublet de liaison pour les trois cas.

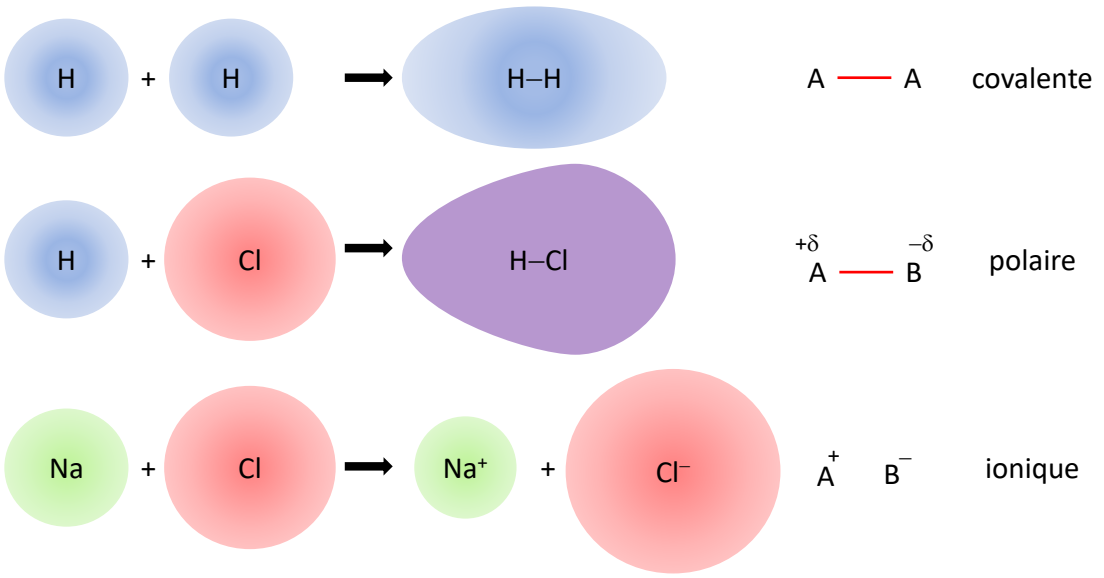


Figure VI-1 : représentation des nuages électroniques pour trois types de liaisons : covalente (H_2), polaire (HCl) et ionique (NaCl).

Par convention :

- si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est supérieure ou égale à 2, la liaison est ionique
- si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est inférieure à 2, la liaison est covalente à caractère ionique partiel

VI.2.2. Moment dipolaire d'une molécule diatomique

Un dipôle possède un moment dipolaire qui est une grandeur vectorielle. Si d est la distance entre les deux charges $+ q$ et $- q$, le module de ce vecteur est : $\left\|\vec{P}\right\| = q \times d$. Son unité est le coulomb-mètre (C.m). Deux atomes A et B peuvent aussi former un dipôle ; Le vecteur moment dipolaire est parallèle à l'axe de la liaison. En chimie, son sens est celui donné par la Figure VI-2(de la charge négative vers la charge positive). Son module est : $\left\|\vec{P}\right\| = \delta \times e \times d$.

L'unité S.I. est le coulomb-mètre (C.m), mais on utilise plus généralement le debye (D).
$1\ D = 3{,}35 \times 10^{-30}$ C.m
Le caractère ionique partiel est déterminé à partir de la valeur expérimentale du moment dipolaire.

Le moment dipolaire théorique $\left\|\vec{P}\right\|_{th} = e \times d$ (on considère que la liaison est purement ionique).

Le moment dipolaire expérimental $\left\|\vec{P}\right\|_{exp} = \delta \times e \times d$. On peut donc déterminer le caractère ionique partiel δ comme : $\delta = \dfrac{\left\|\vec{P}\right\|_{exp}}{\left\|\vec{P}\right\|_{th}}$

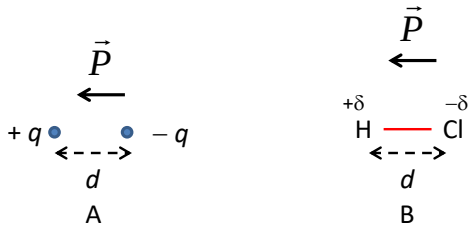


Figure VI-2 : représentation du moment dipolaire entre deux chages ponctuelles (A) et entre deux atomes (B).

Application numérique : cas de la molécule de fluorure d'hydrogène H–F

d = 0,092 nm, $\left\|\vec{P}\right\|_{exp} = 1{,}82$ D

$$\left\|\vec{P}\right\|_{th} = 0{,}092.10^{-9} \times 1{,}6.10^{-19} = 1{,}47.10^{-29}\ \text{C.m} = 4{,}41\text{D} \Rightarrow \delta = \frac{1{,}82}{4{,}41} = 0{,}41$$

VI.2.3. Moment dipolaire d'une molécule polyatomique

Pour déterminer le moment dipolaire d'une molécule diatomique, on considère d'abord les moments dipolaires partiels de chaque liaison. Le moment dipolaire total est la somme géométrique des moments dipolaires de chaque liaison.

La géométrie d'une molécule permet de prévoir si une molécule est polaire ou pas :

- si la molécule est symétrique, elle peut être apolaire (même si ses différentes liaisons sont polarisées) si la somme vectorielle est nulle.
- si la molécule n'est symétrique, elle est polaire si ses liaisons sont polarisées.

Ainsi CO_2 (AX_2) est apolaire, tandis que l'eau H_2O (AX_2E_2) est polaire (Figure VI-3).

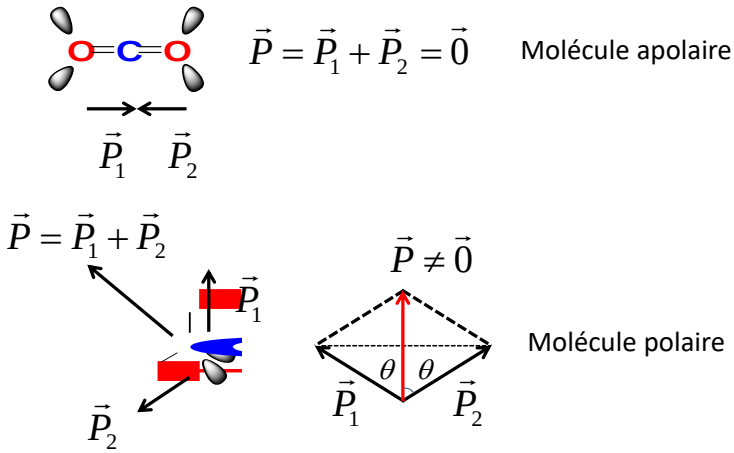


Figure VI-3 : représentation du moment dipolaire pour deux molécules polyatomique : CO_2 (apolaire) et H_2O (polaire).

Pour la molécule d'eau on a : $\vec{P} = \vec{P}_1 + \vec{P}_2$. $\left\|\vec{P}\right\| = 2\cos(\theta) \times \left\|\vec{P}_1\right\| = 2\cos(\theta) \times \left\|\vec{P}_2\right\|$, où 2θ représente l'angle entre les deux vecteurs $\vec{P}_1$ et $\vec{P}_2$

Remarque :

Les calculs des moments dipolaires sont approchés car on ne tient pas compte de l'effet des paires libres.

Chapitre VII. Interactions de faible énergie – forces intermoléculaires

VII.1. Introduction

Les chapitres précédents ont permis d'établir comment les molécules pouvaient être construites à partir des atomes. Des modèles ont été décrits pour pouvoir visualiser les liaisons entre atomes (liaisons fortes, modèle de Lewis) et la géométrie des molécules dans l'espace (VSEPR). Le dernier chapitre a montré quelques propriétés de ces molécules isolées comme le caractère polaire par exemple. Cependant les chimistes doivent s'intéresser également aux comportements des molécules de même nature ou non, les unes avec les autres. Mêmes si ces molécules de sont pas liées entre elles de manière covalente, il en résulte des propriétés fondamentales qui peuvent expliquer par exemple la solubilité ou non de molécules (appelées solutés) dans des solvants. Les énergies qui lient ces molécules entre elles, même si elles sont 10 à 20 fois moins élevées que les énergies de liaison entre les atomes, sont essentielles à visualiser si on veut comprendre la plupart des phénomènes de comportement des molécules en chimie ou en biologie.
On peut comparer ces types d'énergie avec les courants d'un fleuve. Même si le courant principal du fleuve est le plus mesurable et le plus important, ce sont généralement les petits courants ou contrecourants qui sont responsables des modifications (par érosion par exemple) des aspects des rives du fleuve.

VII.2. Les états de la matière et leurs transformations

VII.2.1. Les états de la matière

A l'état gazeux, les molécules sont très éloignées les unes des autres (un gaz parfait est un état hypothétique où les molécules sont infiniment éloignées les unes des autres et n'exercent aucune interaction entre elles). Les molécules sont animées d'un mouvement constant (mouvement brownien). L'état gazeux est un état désordonné, non condensé et de faible densité.
A l'état liquide, les molécules sont proches les unes des autres mais il existe aussi un mouvement brownien. L'état liquide est un état fluide (pas de forme propre) mais condensé (volume propre et surface libre au-dessus du liquide). C'est un état ordonné à très courte distance et désordonné à grande distance.
A l'état solide, les molécules ne peuvent qu'osciller autour d'une position d'équilibre, et leur disposition relative ne se modifie pas. L'état solide est un état très condensé (volume et forme propres), qui peut être ordonné (état cristallin) ou désordonné (état amorphe).

VII.2.2. Les changements d'état

Les transformations solide $\rightarrow$ liquide $\rightarrow$ gaz consistent en une augmentation de la distance qui sépare les particules, ce qui conduit vers des états de plus en plus désordonnés. Ce qui peut être expliqué par l'augmentation de l'énergie cinétique de ces particules lorsque la température augmente.
Il existe dans les états liquide et solide des forces d'attraction qui sont responsables de la cohésion de ces états.
La température de fusion est la température pour laquelle l'énergie cinétique des particules est juste suffisante pour annihiler l'énergie de cohésion de l'état solide et celle de fusion est la

température pour laquelle l'énergie cinétique des particules est juste suffisante pour annihiler l'énergie de cohésion de l'état liquide et permettre aux particules de former un gaz.
Plus ces forces de cohésion sont grandes et plus l'énergie cinétique nécessaire pour s'en libérer est grande et plus les températures de fusion et d'ébullition sont grandes. Il en est de même pour les enthalpies de fusion et de vaporisation.

VII.3. Les forces de Van der Waals

Il existe un certain nombre de faits expérimentaux qui ne peuvent être interprétés en termes de liaisons covalente ou ionique comme l'existence de cristaux moléculaires ou le fait que tous les gaz ne sont pas parfaits. Les interactions intermoléculaires appelées interactions (ou plus simplement forces) de Van der Waals sont de trois types :

VII.3.1. Interaction entre deux dipôles permanents (effet d'orientation de Keesom)

Il existe des forces d'attraction électrostatique entre deux molécules polaires. Chaque molécule se comporte comme un dipôle ; tous les dipôles s'orientent les uns par rapport aux autres, l'énergie d'interaction mise en jeu augmente avec le moment dipolaire de la molécule.
L'ébullition intervient quand l'énergie cinétique des molécules (qui est fonction de la température) devient supérieure à l'énergie d'interaction. Ces forces permettent donc d'expliquer pourquoi, à masse molaire équivalente, une molécule polaire possède une température de fusion et une température d'ébullition plus grande qu'une molécule non polaire.
L'interaction de type Keesom est de l'ordre de 0 à 5 kJ.mol^{-1}. Le Tableau VII-1 décrit les différentes propriétés de deux molécules de même masse molaire mais de polarité différente.

Molécule	Butane	Acétone
Représentation		
Masse molaire (g.mol^{-1})	58	58
$\left\|\vec{P}\right\|$ (D)	0	2,3
T_{fus} (°C)	– 138	– 95
T_{vap} (°C)	– 0,5	+ 56

Tableau VII-1 : propriétés de deux molécules de même masse molaire mais de polarité différents

VII.3.2. Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (effet d'induction de Debye)

Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique ; elle peut donc polariser une molécule non polaire dans son voisinage. Pour se donner une représentation, on peut imaginer la molécule polaire comme un élève très dissipé et perturbateur dans une classe. Cet élève va avoir une influence certaine sur des élèves à priori tranquilles mais influençables. Sous l'effet de l'élève agité, ces derniers vont se mettre également à participer au chahut d'une classe et seront donc à leur tour « polarisés ».

Il se crée donc une force d'attraction d'autant plus importante que la molécule est polaire et que la molécule non polaire est polarisable. L'interaction de type Debye est de l'ordre de 0 à 5 $kJ.mol^{-1}$.
Exemple : Les interactions de Debye permettent d'expliquer la formation des hydrates de gaz inerte tel (Ar, nH_2O).

VII.3.3. Interaction entre deux dipôles instantanés (effet de dispersion de London)

Au cours du mouvement des électrons dans un atome ou une molécule non polaire, il arrive que les barycentres des charges positives et négatives ne soient plus confondus ; la molécule est non polaire car la moyenne dans le temps des moments dipolaires de la molécule est nulle, mais il y a formation d'un dipôle instantané qui peut attirer un dipôle instantané d'un atome ou d'une molécule voisine. Cette attraction décroît très vite lorsque la distance augmente.
Cette interaction permet d'expliquer les états liquide et solide des molécules comme H_2 et O_2 ainsi que ceux des gaz inertes.
Dans le cas des molécules polaires, cette interaction se superpose aux forces de Keesom et Debye.
L'interaction de London (10 à 25 $kJ.mol^{-1}$) est toujours plus importante que les interactions de Keesom et de Debye (0 à 5 $kJ.mol^{-1}$). La grandeur de l'interaction de London dépend de la polarisabilité des atomes ou molécules. La polarisabilité, qui mesure la capacité de déformation du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule, augmente avec le nombre d'électrons donc avec le volume.
Les rayons et les volumes des atomes augmentent le long d'une colonne de la classification périodique car le nombre d'électrons augmente. La masse molaire des atomes aussi : l'interaction de London augmente indirectement avec la masse molaire (et les températures de changement d'état aussi).

Exemple : températures de vaporisation sous 1 bar (Tableau VII-2) :

Molécule	M ($g.mol^{-1}$)	T_{vap} (°C)	Molécule	M ($g.mol^{-1}$)	T_{vap} (°C)
HCl	36,5	– 84	CH_4	16	– 164
HBr	81	– 67	C_2H_6	30	– 88
HI	128	– 35	C_3H_8	44	– 42

Tableau VII-2 : températures de vaporisation pour différentes molécules : effet London

Remarque :
Les forces de London dépendent aussi de la forme des molécules. Par exemple, le n-pentane $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ a une température d'ébullition de 36 °C tandis que celle du néopentane $C(CH_3)_4$ n'est que de 10 °C. Dans le cas du néopentane, la molécule a une forme sphérique et les forces de London ne concernent qu'un petit nombre d'atomes. La Figure VII-1 présente la forme des deux formes du pentane (n-pentane et néopentane).

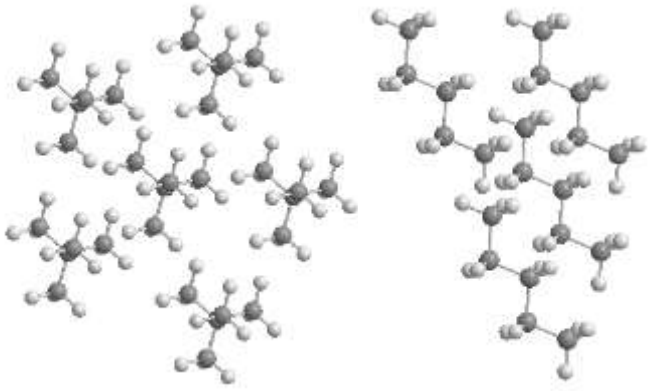


Figure VII-1 : représentation des interactions possibles entre molécules pour le néopentane et le n-pentane. On voit que pour le n-pentane les interactions semblent plus nombreuses que pour le néopentane

VII.4. Liaison hydrogène

VII.4.1. Données expérimentales

L'augmentation de la température d'ébullition avec la masse molaire est vérifiée pour les composés hydrogénés des éléments des familles 14, 15, 16 et 17 comme le montre le Tableau VII-3 ci-après (P = 1 bar) :

composés famille 14	M ($g.mol^{-1}$)	T_{vap} (°C)	composés famille 15	M ($g.mol^{-1}$)	T_{vap} (°C)	composés famille 16	M ($g.mol^{-1}$)	T_{vap} (°C)	composés famille 17	M ($g.mol^{-1}$)	T_{vap} (°C)
CH_4	16	– 164	NH_3	17	**– 33**	H_2O	18	**+ 100**	HF	20	**+ 19**
SiH_4	32	– 112	PH_3	34	– 87	H_2S	34	– 61	HCl	36,5	– 84
GeH_4	76,6	– 88,5	AsH_3	78	– 55	H_2Se	81	– 42	HBr	81	– 67
SnH_4	123	– 52	SbH_3	131	– 17	H_2Te	130	– 2	HI	128	– 35

Tableau VII-3 : température de vaporisation de différents composés

Il y a trois exceptions notables : l'ammoniac, l'eau et le fluorure d'hydrogène qui possèdent des températures d'ébullition (et de fusion) beaucoup plus élevées que celles des autres composés de leurs familles (par contre, il n'y a pas d'anomalie pour le méthane).
Par ailleurs, l'eau possède des enthalpies de fusion et de vaporisation très élevées ainsi qu'une grande tension superficielle et qu'une grande viscosité.
Les températures d'ébullition élevées de l'ammoniac, de l'eau et du fluorure d'hydrogène et les constantes physiques élevées de l'eau témoignent de l'existence de forces d'attraction importantes entre ces molécules. Ces forces intermoléculaires intenses sont dues à la « liaison hydrogène ».

VII.4.2. Nature de la liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs : lorsqu'un atome d'hydrogène est lié à un atome A très électronégatif et de faible rayon, la liaison A–H est fortement polarisée et présente un moment dipolaire important ; dans ces conditions, les interactions dipôle-dipôle sont particulièrement fortes. Les interactions de l'hydrogène positif se font avec les doublets non liants d'un autre atome électronégatif et sont par conséquent directionnels. Par exemple, la glace adopte un schéma tétraédrique : chaque

atome d'oxygène est entouré par quatre atomes d'hydrogène, deux par liaison covalente ($d_{O–H}$ = 0,10 nm) et deux par liaison hydrogène ($d_{O\ldots H}$ = 0,18 nm). La liaison hydrogène est plus longue qu'une liaison covalente. La Figure VII-2 montre la représentation de la liaison H entre un atome d'hydrogène et un atome A très électronégatif d'une autre molécule.

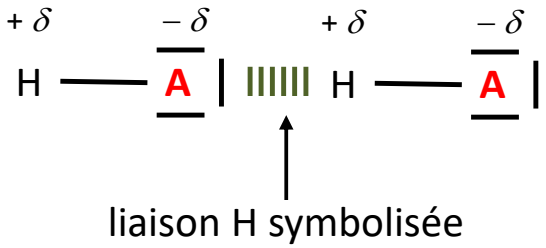


Figure VII-2 : Représentation de la liaison hydrogène entre deux molécules

Seuls les atomes très électronégatifs de la deuxième période comme F, O et H peuvent donner des liaisons hydrogène. Le carbone n'est pas suffisamment électronégatif, et le chlore (troisième période) pourtant plus électronégatif que l'azote n'est pas suffisamment petit pour que les forces d'attraction deviennent très fortes.
Les énergies des liaisons hydrogène sont de l'ordre de 10 à 30 kJ.mol^{-1} auxquelles s'ajoutent celles des forces de dispersion. Elles restent assez faibles par rapport à celles des liaisons covalentes (200 à 400 kJ.mol^{-1}).

VII.4.3. Conséquences de la liaison hydrogène

Malgré son énergie relativement faible, la liaison hydrogène est responsable de nombreuses propriétés :

- Elévation des températures d'ébullition et de fusion de certains composés (acides, alcools, amines …)
- Solubilité dans certains solvants (voir paragraphe suivant)
- Existence de certains édifices (dimérisation des acides carboxyliques)
- Viscosité de certains liquides comme le glycérol
- Dureté du sucre
- Hydratation des sels en solution
- Rôle important dans les structures biologiques (structure spatiale des macromolécules, structure α en double hélice des protéines, structure β en feuillets …). La Figure VII-3Figure VII-3 : structure d'une chaîne polypeptidique avec les liaisons hydrogènes (tirets rouges) montre les liaisons hydrogènes (ici intramoléculaires) qui peuvent exister au sein d'une chaîne polypeptidique.

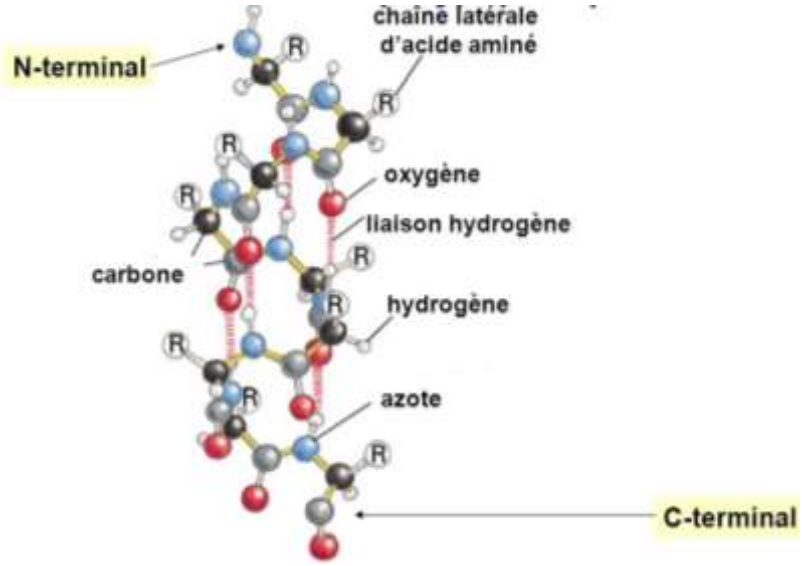


Figure VII-3 : structure d'une chaîne polypeptidique avec les liaisons hydrogènes (tirets rouges)

VII.5. Solubilité

Un soluté est d'autant plus soluble dans un solvant s'il est apte à donner avec ce solvant le même type de liaisons que celles qui existaient déjà dans ce solvant. Ainsi, un solvant polaire formant des liaisons hydrogène comme l'eau solubilise des composés polaires et formant des liaisons hydrogène comme par exemple l'ammoniac, les amines, les alcools, les thiols ...
Les composés apolaires ne formant que des liaisons de type Van der Waals, par exemple : hydrocarbures, diiode ...sont insolubles dans l'eau mais par contre, sont très solubles dans les solvants organiques avec lesquels ils forment le même type de liaison.
Les composés polaires, par exemple : aldéhydes, cétones ... ne sont que moyennement solubles dans l'eau car ils ne donnent pas de liaisons hydrogène.

PARTIE II

CHIMIE DES SOLUTIONS

Sommaire

SOMMAIRE **45**

CHAPITRE I. REVISIONS ET RAPPELS **47**

I.1. MASSE VOLUMIQUE ET DENSITE 47
I.1.1. Masse volumique *47*
I.1.2. Densité *47*
I.2. TEMPERATURE 47
I.3. MASSE ATOMIQUE, MASSE MOLAIRE ET MOLES 47
I.3.1. Unité de masse atomique (u) *47*
I.3.2. Notion de mole *48*
I.3.3. Masse molaire d'un composé *48*
I.4. DETERMINATION DES FORMULES ET COMPOSITION 48
I.4.1. Formule brute *48*
I.4.2. Détermination de la composition à partir de la formule *48*
I.5. CALCUL A PARTIR DES EQUATIONS CHIMIQUES 49
I.6. EXPRESSIONS DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS 49
I.6.1. Soluté et solvant *49*
I.6.2. Expression des concentrations en masse *49*
I.6.3. Expression des concentrations en mole *49*
I.6.4. Dilution *49*

CHAPITRE II. EQUATION BILAN DES REACTIONS CHIMIQUES **51**

II.1. ECRITURE D'UNE REACTION CHIMIQUE 51
II.2. AVANCEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE 51
II.3. REACTIF DEFICITAIRE OU EN DEFAUT 52
II.4. COEFFICIENT DE DISSOCIATION 53

CHAPITRE III. INTRODUCTION AUX EQUILIBRES CHIMIQUES **55**

III.1. LES DIFFERENTES PHASES D'UN SYSTEME PHYSICO-CHIMIQUE 55
III.2. ACTIVITES 55
III.3. EQUILIBRES CHIMIQUES 55
III.3.1. Notion d'équilibre *55*
III.3.2. Définition de la constante 'équilibre *56*
III.3.3. Expression de la constante d'équilibre *56*
III.3.4. Ordre de grandeur de la constante d'équilibre *57*
III.3.5. Relations entre constantes d'équilibre *57*

CHAPITRE IV. ACIDES ET BASES EN SOLUTION AQUEUSE **59**

IV.1. INTRODUCTION 59
IV.1.1. Théorie de Brönsted et Lowry *59*
IV.1.2. Théorie de Lewis *59*
IV.2. GENERALITES SUR LES ACIDES ET LES BASES 59
IV.2.1. Définitions *59*
IV.3. PH D'UNE SOLUTION 62
IV.3.1. Définition du pH *62*
IV.3.2. Echelle pratique de pH dans le solvant *63*
IV.3.3. pH de solutions acide, basique ou neutre *63*
IV.3.4. Zones de prédominance *63*

CHAPITRE V. METHODES DE CALCUL DE PH **65**

V.1. PRESENTATION DES DEUX METHODES 65
V.1.1. Méthode déductive *65*
V.1.2. Méthode inductive *65*
V.1.3. Incertitudes *66*
V.2. MONOACIDES ET BASES FORTES 66
V.2.1. Monoacides forts *66*
V.2.2. Monobases fortes *67*
V.3. MONOACIDES ET MONOBASES FAIBLES 68

V.3.1. Monoacides faibles ... *68*
V.3.2. Monobases faibles ... *70*
V.3.3. Solution d'ampholyte ... *71*
V.3.4. Mélange de deux espèces d'un même couple ... *72*

CHAPITRE VI. OXYDO-REDUCTION ... **75**

VI.1. GENERALITES ... 75
VI.1.1. Couples rédox ... *75*
VI.1.2. Réaction redox ... *75*
VI.1.3. Nombre d'oxydation ... *75*
VI.1.4. Equilibrage des réactions rédox ... *76*
VI.1.5. Relation de Nernst ... *77*
VI.1.6. Force des couples rédox. Prévision des réactions ... *79*
VI.1.7. Constante d'équilibre de la réaction rédox ... *80*
VI.2. LES PILES ELECTROCHIMIQUES ... 81
VI.2.1. Historique ... *81*
VI.2.2. Définitions ... *81*
VI.2.3. Représentation d'une pile (cellule fonctionnant en générateur) : ... *82*
VI.2.4. Force électromotrice (f.e.m) ... *82*
VI.2.5. Electrodes de référence ... *82*
VI.2.6. Fonctionnement d'une pile ; principe de l'écluse ... *84*
VI.3. FACTEURS INFLUENÇANT LE POTENTIEL D'UN COUPLE ... 86
VI.3.1. Domaines de prédominance et d'existance ... *86*
VI.3.2. Influence du pH : potentiel standard apparent ... *89*
VI.3.3. Influence de la complexation et de la précipitation ... *90*

Chapitre I. Révisions et rappels

I.1. Masse volumique et densité

I.1.1. Masse volumique

La masse volumique (ρ) d'une substance est le rapport de la masse de cette substance par unité de volume. Elle est généralement exprimée en $kg.m^{-3}$ ou en $g.cm^{-3}$.
En ce qui concerne les liquides :
ρ (eau liquide, 4°C) = 1000 $kg.m^{-3}$ ou 1,000 $g.cm^{-3}$

Les masses volumiques des liquides peuvent être :

- inférieures à celle de l'eau : ρ (éthanol liquide, 20°C) = 0,791 $g.cm^{-3}$; ρ (cyclohexane liquide, 20°C) = 0,780 $g.cm^{-3}$
- supérieurs à cette valeur : ρ (CCl_4 liquide, 20°C) = 1,59 $g.cm^{-3}$

Attention : ρ (Hg liquide, 20°C) = 13,6 $g.cm^{-3}$
En ce qui concerne les solides :
En général ρ (solide) > ρ (liquide) : ρ (Fe solide, 20°C) = 7,87 $g.cm^{-3}$
En ce qui concerne les gaz : ρ (gaz) << ρ (liquide) : ρ (air, 20°C) = 1,204 $kg.m^{-3}$

I.1.2. Densité

On appelle densité relative (d) d'une substance par rapport à une autre substance de référence, le rapport de la masse volumique de cette substance à une température donnée sur la masse volumique de la substance de référence à la même température.
Pour les liquides et solides : la référence est celle l'eau à 4 °C.
Pour les gaz : la référence est l'air
Les densités s'expriment donc sans unité.

I.2. Température

La température (T) est la grandeur physique qui est représentative de l'agitation des particules à l'intérieur d'un composé.
La température peut s'exprimer en degré Celsius (et non centigrade !) °C. A 1,0 bar : T_{fus}(eau) = 0 °C ; T_{vap}(eau) = 100 °C.
Cependant l'unité internationale de la température est le Kelvin (K) : C'est l'échelle absolue ; il y a un décalage de 273 par rapport au Celcius
0 K = –273 °C ; 273 K = 0°C.
Il n'existe pas de températures < 0 K !!

I.3. Masse atomique, masse molaire et moles

I.3.1. Unité de masse atomique (u)

Les masses des atomes sont très petites. L'atome le plus lourd a une masse < 5.10^{-22} g
Cette échelle de masse est inadaptée pour les chimistes en laboratoire.

$\Rightarrow$ Unité de masse atomique (u) 1 u = $\frac{1}{12}$ masse d'un atome de carbone $^{12}_{6}C$

Donc : $m\left({}^{12}_{6}\mathrm{C}\right)=12\,\mathrm{u}$; $m\left({}^{23}_{11}\mathrm{Na}\right)=22{,}9898\ \mathrm{u}$.

I.3.2. Notion de mole

La chimie expérimentale met en jeu un très grand nombre de molécules → on parle plutôt en terme de moles (unité mol).
1 mole d'atome d'un élément est la quantité de substance contenant le même nombre d'atomes que 12 grammes exactement de ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ pur ; Ce nombre est appelé nombre d'Avogadro et noté N_A. N_A =6,023.10^{+23}
⇒ La valeur de l'u peut être exprimée en grammes puisque 1 atome de ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ a une masse de 12 u
Masse d'une mole de ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ = N_A × masse d'un atome de ${}^{12}_{6}\mathrm{C}$ = N_A × 12 u = 12 g

I.3.3. Masse molaire d'un composé

La masse correspondant à la formule moléculaire est appelée masse molaire (M). Elle est exprimée en g.mol^{-1}.
Exemple
C_6H_6 : M = (6×12,011) + (6×1,008) = 78,114 g.mol^{-1}

I.4. Détermination des formules et composition

I.4.1. Formule brute

La formule brute d'un composé est l'expression des nombres relatifs d'atomes des différents éléments de telle sorte que chaque atome soit affecté de l'indice entier le plus petit possible.

Exemple (Tableau I-1) :

Elément	m (g)	M (g.mol^{-1})	$n=\frac{m}{M}$ (mol)	$\frac{n}{n_{min}}$
Mg	17,09	24,31	0,703	1
Al	37,93	26,98	1,406	2
O	44,98	16,00	2,812	4

Tableau I-1 : détermination de la composition d'un composé d'après une analyse élémentaire

⇒ $MgAl_2O_4$

I.4.2. Détermination de la composition à partir de la formule

Exemple : Al_2O_3 :
2 moles Al dans Al_2O_3 ⇒ 2×27,0 =54,0 g
3 moles O dans Al_2O_3 ⇒ 3×16,0 =48,0 g

$$\%\mathrm{Al}=\frac{54}{54+48}=52{,}9\% \qquad \%\mathrm{O}=\frac{48}{54+48}=47{,}1\%$$

I.5. Calcul à partir des équations chimiques

Les nombres relatifs des réactifs et des produits sont indiqués par les coefficients des formules représentant les molécules.
Ex : 4 NH_3 + 3 O_2 → 2 N_2 + 6 H_2O. Les nombres 4 ; 3 ; 2 et 6 sont représentatifs des coefficients stœchiométriques ν_i.
avec $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits.
A partir de l'équation (qui doit être bien sur équilibrée) on peut calculer les masses de produits obtenus ou les masses de réactifs disparus.

I.6. Expressions de la concentration des solutions

I.6.1. Soluté et solvant

Dans une solution d'une substance dans une autre substance, la substance dissoute est appelée soluté. La substance dans laquelle le soluté est dissous s'appelle solvant. En général le solvant est en beaucoup plus grande quantité que le soluté.

I.6.2. Expression des concentrations en masse

- Masse du soluté par unité de volume : 20 grammes de KCl par litre de solution.
- Composition en % massique de soluté : Une solution aqueuse de NaCl à 9 % contient 9 g de NaCl pour 100 g de solution. 9 g de NaCl sont mélangés avec 91 g d'eau pour donner 100 g de solution.
- Masse de soluté par masse de solvant : 5,2 g de NaCl dans 100 g d'eau.

I.6.3. Expression des concentrations en mole

- La molarité d'une solution est le nombre de moles de soluté contenues dans 1 litre de solution. Ex : Une solution de H_2SO_4 0,5 $mol.L^{-1}$ contient 49,04 g de H_2SO_4 par litre de solution, puisque 49,04 représente la moitié de la masse molaire de H_2SO_4, soit 98,08 $g.mol^{-1}$.
- La fraction molaire (noté x) d'un constituant d'une solution est le rapport du nombre de moles de ce constituant au nombre total de moles de tous les constituants de la solution. Ex : Si une solution contient 2 moles d'éthanol et 6 moles d'eau :

$$x_{\text{eau}} = \frac{6}{6+2} = 0{,}75 \ ; \ x_{\text{éthanol}} = \frac{2}{6+2} = 0{,}25$$

I.6.4. Dilution

On sait que la quantité de soluté dissous (mol) = volume (L) × concentration ($mol.L^{-1}$).
Quand une solution est diluée, le volume est augmenté et la concentration diminue, mais la quantité totale de soluté reste constante.

$$(\text{quantité de soluté dissous})_1 = (\text{quantité de soluté dissous})_2$$
$$\Rightarrow (\text{volume})_1 \times (\text{concentration})_1 = (\text{volume})_2 \times (\text{concentration})_2$$

Connaissant trois des valeurs, on peut calculer la quatrième valeur.

Chapitre II. Equation bilan des réactions chimiques

II.1. Ecriture d'une réaction chimique

Considérons la réaction de formation du dioxyde de carbone à partir de carbone et de dioxygène. On peut représenter cette réaction par son équation bilan :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

Cette équation bilan ne donne aucun renseignement sur le processus microscopique de la réaction mais nous renseigne à l'échelle macroscopique : une mole de carbone réagit avec une mole de dioxygène pour former une mole de dioxyde de carbone.
Dans le cas général, pour équilibrer les éléments chimiques présents dans les réactifs et les produits, on est amené à introduire des coefficients stœchiométriques ν_i. Ces coefficients sont choisis les plus petits possibles, on les préfère entiers, mais dans certains cas, ils sont fractionnaires. Ils sont sans dimension.
Formellement, on peut écrire une équation bilan sous la forme :$0 = \sum_k \nu_k A_k$, ν_k désigne le nombre stœchiométrique. C'est un nombre algébrique (sans dimension) positif pour les produits, négatif pour les réactifs.

Ex : $2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O$ $\qquad \nu_{H_2} = -2,\ \nu_{O_2} = -1,\ \nu_{H_2O} = +2$

ou $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O$ $\qquad \nu_{H_2} = -1,\ \nu_{O_2} = -\frac{1}{2},\ \nu_{H_2O} = +1$

II.2. Avancement d'une réaction chimique

Considérons la réaction suivante :
$2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ H_2O$
2 moles de dihydrogène réagissent avec 1 mole de dioxygène pour former 2 moles d'eau. Si 0,5 mole de dihydrogène disparaît, on sait que $\frac{0,5}{2}$ mole de dioxygène disparaît en même temps.
Les quantités de matière des différents constituants varient au cours du temps, mais leur variation n'est pas indépendante. Les variations sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques. Un seul paramètre permet d'exprimer des quantités de matière au cours du temps, et donc de connaître la composition du système. C'est l'avancement de la réaction, noté ξ (ksi).
Supposons qu'à l'état initial, le mélange contient tous les constituants en quantité de matière n_{0i} exprimé en mole :

	$\lvert\nu_A\rvert$ A	+	$\lvert\nu_B\rvert$ A	→	$\lvert\nu_C\rvert$ C	+	$\lvert\nu_D\rvert$ D
EI ($t = 0$)	n_{0A}		n_{0B}		n_{0C}		n_{0D}
Au temps t	n_A		n_B		n_C		n_D

L'avancement de la réaction est défini par :

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D}$$

Pour les réactifs on a ν_A et $\nu_B < 0$ et dn_A et $dn_B < 0$ donc $d\xi > 0$
Pour les produits on a ν_C et $\nu_D > 0$ et dn_C et $dn_D > 0$ donc $d\xi > 0$

En intégrant on a $\xi = \frac{n_i - n_{0i}}{\nu_i} \Rightarrow n_i = n_{0i} + \nu_i \xi$

L'avancement permet donc d'exprimer à chaque instant les quantités de matière de chacun des constituants de la réaction.

Ex :	$2\ H_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2\ H_2O$
EI ($t = 0$)	1 mol		2 mol		1 mol
au temps t	$1 - 2\xi$		$2 - \xi$		$1 + 2\xi$

II.3. Réactif déficitaire ou en défaut

Pour tout réactif k, $n_k = n_{0k} + \nu_k \xi$
n_k diminue au cours du temps puisque ν_k est négatif
Pour chaque réactif, il existe une valeur de l'avancement $\xi_{max,k}$ pour laquelle $n_k = 0$

$$\xi_{maxk} = -\frac{n_{0k}}{\nu_k}$$

Ces valeurs sont en général différentes, et l'avancement maximal ξmax correspond à la plus petite valeur des $\xi_{max,k}$. On a donc : $\xi_{max} = \inf(\xi_{maxk})$.
La réaction s'arrête, car l'un des réactifs est épuisé. C'est le réactif en défaut.

Ex :	$2\ H_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2\ H_2O$
EI ($t = 0$)	1 mol		3 mol		0 mol
au temps t	$1 - 2\xi$		$3 - \xi$		2ξ

$n_{H_2} = 0$ pour $\xi = 0{,}50$ mol $n_{O_2} = 0$ pour $\xi = 3{,}0$ mol
L'avancement maximal est donc $\xi_{max} = 0{,}50$ mol
On a donc la composition finale :

Ex :	$2\ H_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2\ H_2O$
EI ($t = 0$)	1 mol		3 mol		0 mol
au temps t	$1 - 2\xi$		$3 - \xi$		2ξ
EF	0 mol		2,5 mol		1 mol

Il se peut que tous les réactifs disparaissent en même temps : c'est le cas particulier où tous les réactifs sont initialement introduits dans les proportions stœchiométriques.

Ex :	$2\ H_{2(g)}$	+	$O_{2(g)}$	$\rightarrow$	$2\ H_2O$
EI ($t = 0$)	2 mol		1 mol		0 mol
Au temps t	$1 - 2\xi$		$1 - \xi$		2ξ
EF	0 mol		0 mol		2 mol

Pour savoir si les réactifs sont en quantité stœchiométrique, il faut vérifier la relation suivante : $\frac{n_{0A}}{|\nu_A|} = \frac{n_{0B}}{|\nu_B|}$. Dans le dernier exemple on a bien : $\frac{2}{2} = \frac{1}{1}$

II.4. Coefficient de dissociation

Lorsqu'un composé se dissocie, on utilise souvent son coefficient de dissociation :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de matière du réactif dissocié ayant reagi}}{\text{quantité de matière du réactif initiale}}$$

$\alpha = \frac{n_{0i} - n_i}{n_{0i}} = -\frac{\xi \nu_i}{n_{0i}}$, pour le réactif i.

Il y a donc une relation entre le coefficient de dissociation et l'avancement de la réaction.
C'est une grandeur sans dimension relative à un réactif donné, alors que l'avancement est caractéristique de la réaction. S'il y a 2 réactifs, on peut définir 2 coefficients de dissociation différents. C'est pour cela qu'on utilise généralement cette grandeur lorsqu'il n'y a que la réaction ne contient qu'un seul réactif.
On peut exprimer les quantités de matière de tous les constituants en fonction du coefficient de dissociation.
Pour le réactif i : $n_i = n_{0i} - \alpha \times n_{0i} = n_{0i}(1 - \alpha)$

Ex	$2\ CO(g)$	$\rightarrow$	$C_{(s)}$	+	$CO_{2(g)}$
EI	n_0		0		0
au temps t :	$n_0(1-\alpha)$		$\frac{n_0\alpha}{2}$		$\frac{n_0\alpha}{2}$
	$n_0 - 2\xi$		ξ		ξ

Chapitre III. Introduction aux équilibres chimiques

III.1. Les différentes phases d'un système physico-chimique

Un système est en général constitué de plusieurs phases :

- Mélange de gaz : forme une seule phase
- Mélange de liquides : 1 phase liquide si les liquides sont miscibles totalement, plusieurs phases liquides s'ils ne sont pas miscibles
- Mélange de solides : autant de phases solides que d'espèces solides distinctes.

Un système homogène ne contient qu'une phase unique.
Un système hétérogène contient plusieurs phases distinctes.
On appelle solution une phase unique liquide (exceptionnellement une phase solide unique) contenant plusieurs substances chimiques. La substance présente en grande quantité est appelée le solvant, les autres substances sont les solutés. Une solution sera diluée lorsque les solutés sont en faible quantité par rapport au solvant (concentration $\leq 1{,}0$ mol.L^{-1}).
Une solution sera infiniment diluée lorsque les solutés sont en très faible quantité par rapport au solvant (concentration $\leq 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}).
Une solution aqueuse est une solution pour laquelle le solvant est l'eau.

III.2. Activités

A tout constituant physico-chimique A_i, on associe en thermodynamique chimique, une grandeur sans dimension dont la définition dépend en particulier de son état physique. On la nomme activité a_i.
Cette grandeur tient compte de la quantité du constituant A_i, mais aussi du milieu qui l'entoure et de son état physique. En effet, le milieu peut modifier le comportement du constituant. Ce milieu intervient lorsque les interactions avec le constituant ne sont pas négligeables.
Dans un milieu gazeux, si le constituant est un gaz parfait (hypothèse qui sera faite en chimie tout au long de cette année), les interactions entre les espèces sont négligeables ; l'activité s'identifie à la pression partielle du gaz dans le mélange : $a_i = \dfrac{P_i}{P_{\text{ref}}}$

P_{ref} est la pression de référence $P_{\text{ref}} = 1{,}0$ bar.

Dans une solution diluée, on peut négliger les interactions entre les espèces, l'activité du soluté s'identifie à sa concentration : $a_{\text{soluté}} = \dfrac{[\text{soluté}]}{C_{\text{ref}}}$, $C_{\text{ref}} = 1{,}00$ mol .L^{-1}

Dans une telle solution, on confond l'activité du solvant à la valeur 1.
L'activité d'un corps pur solide est égale à 1.
Les activités interviennent pour exprimer l'état d'équilibre d'un système.

III.3. Equilibres chimiques

III.3.1. Notion d'équilibre

Dans de nombreux cas, une réaction chimique se produisant seule dans un réacteur n'évolue pas jusqu'à la disparition du réactif en défaut. La composition finale est alors formée de tous

les constituants et cette composition reste figée (sans évolution ultérieure), on dit qu'on a atteint un état d'équilibre chimique.
Cet état d'équilibre résulte des effets opposés de deux réactions chimiques dont les bilans sont opposés l'un l'autre : on a une réaction à double sens. Ces deux réactions compensent leurs effets mutuellement.
Avant que l'équilibre ne soit atteint, l'une des deux réactions l'emporte sur l'autre (tout dépend de la composition initiale). Mais, l'état d'équilibre obtenu peut être le même si les conditions initiales sont équivalentes, c'est à dire si les quantités de matière des constituants se déduisent entre elles par des valeurs différentes de l'avancement.

III.3.2. Définition de la constante 'équilibre

Pour une réaction à double sens d'équation bilan : $\sum_{\mathrm{i}} \nu_{\mathrm{i}} \mathrm{A}_{\mathrm{i}} = 0$, les activités des constituants vérifient à l'équilibre : $K = \prod_i a_{i(\text{éq})}^{\nu_i}$, où ν_i représente le coefficient stœchiométrique du composé $\mathrm{A_i}$. ν_i est positif pour les produits et négatif pour les réactifs. $a_{i(\text{éq})}$ représente l'activité du composé A_i à l'équilibre. Les activités des réactifs interviennent donc au dénominateur, celles des produits interviennent au dénominateur. K est une constante caractéristique de la réaction qui dépend des nombres stœchiométriques et de la température T. Elle est sans dimension.

III.3.3. Expression de la constante d'équilibre

Si les constituants sont tous gazeux, $K = \prod_i \left(\frac{P_{i(\text{éq})}}{P_{\text{ref}}} \right)^{\nu_i}$

Chaque constituant solide ne figure pas dans l'expression $a_{(\mathrm{s})} = 1$.

Si tous les constituants sont des solutés en solution :

$K = \prod_i \left(\frac{C_{i(\text{éq})}}{C_{\text{ref}}} \right)^{\nu_i}$, pour le solvant : $a_{(\text{solvant})} = 1$

Exemple 1 : $\mathrm{AH + H_2O = A^- + H_3O^+}$: $K = \dfrac{\frac{[\mathrm{A^-}]_{(\text{éq})}}{C_{\text{ref}}} \times \frac{[\mathrm{H_3O^+}]_{(\text{éq})}}{C_{\text{ref}}}}{\frac{[\mathrm{AH}]_{(\text{éq})}}{C_{\text{ref}}} \times a_{\mathrm{H_2O}}} = \dfrac{[\mathrm{A^-}]_{(\text{éq})} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{(\text{éq})}}{[\mathrm{AH}]_{(\text{éq})} \times C_{\text{ref}}}$

On admet l'écriture suivante qui omet C_{ref} et les indications (éq) : $K = \dfrac{[\mathrm{A^-}] \times [\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{AH}]}$, sachant qu'il faut impérativement mettre les concentrations en mol .$\mathrm{L^{-1}}$.

Exemple 2 : $\mathrm{2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(l)}}$:

$K = \dfrac{(a_{\mathrm{H_2O}})^2}{(a_{\mathrm{H_2}})^2 \times (a_{\mathrm{O_2}})} = \dfrac{P_{\text{ref}}^3}{(P_{\mathrm{H_2}})^2 \times (P_{\mathrm{O_2}})}$, si on travaille dans une solution aqueuse.

On admet l'écriture $K = \dfrac{1}{(P_{\mathrm{H_2}})^2 \times (P_{\mathrm{O_2}})}$, sachant qu'il faut impérativement mettre les pressions en bar.

Exemple 3 : $2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$: $K = \dfrac{\left[Fe^{2+}\right]^2 \times \left[Sn^{4+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]^2 \times \left[Sn^{2+}\right]}$

Exemple 4 : $Cu^{2+} + 2\ HO^- = Cu(OH)_{2(s)}$: $K = \dfrac{C_{ref}^3}{\left[Cu^{2+}\right] \times \left[HO^-\right]^2}$

III.3.4. Ordre de grandeur de la constante d'équilibre

Les constantes d'équilibre peuvent avoir des valeurs très faibles ou très grandes (entre 10^{-30} et 10^{+30}). On utilise souvent la grandeur mathématique $pK = -\log K$

Lorsque K est très élevée, pK est négatif.

Pour obtenir une valeur élevée de K, il faudra que les activités des produits soient élevées et (ou) que celles des réactifs sont faibles. On a le même résultat concernant les quantités de matière, ce qui implique que la plupart du temps, le réactif en défaut a presque disparu et le maximum des produits a pu se former. La réaction se comporte comme **une réaction totale** (on dit qu'elle est quantitative). On peut faire cette hypothèse si $\boldsymbol{K > 10^{+3}}$**.**

Lorsque K est très faible, pK est positif. Il faut donc que les activités des produits restent faibles, et (ou) que les activités des réactifs soient élevées. Même relation pour les quantités de matière, ce qui implique que la plupart du temps, la réaction est très peu déplacée vers la formation des produits, c'est à dire que **l'avancement de la réaction est négligeable** : les réactifs sont présents en même quantité qu'à l'état initial, il s'est formé très peu de produits. On peut faire cette hypothèse si $\boldsymbol{K < 10^{-3}}$.

Attention, ces hypothèses sont très utiles pour faire des approximations et obtenir rapidement les quantités des différentes espèces à l'équilibre, mais il se peut qu'elles ne soient pas valables, il est donc **indispensable de vérifier après calcul leur validité.**

Lorsque K est intermédiaire $10^{-3} < K < 10^{+3}$, soit : $-3 < pK < +3$, l'avancement n'est pas négligeable, la réaction a effectivement lieu, les quantités des réactifs et des produits sont du même ordre de grandeur ; on ne peut faire à priori aucune approximation.

III.3.5. Relations entre constantes d'équilibre

Les réactions chimiques ne sont pas indépendantes. Il arrive souvent qu'une réaction R puisse être la combinaison d'autres réactions R_i : Ce qui se traduit que son équation bilan s'écrive comme une combinaison linéaire d'autres équations bilan :

Si $R = \sum_i \beta_i R_i$, on a alors la relation entre les constantes d'équilibre : $K = \prod_i K_i^{\beta_i}$

Exemple :

$S_{(s)} + O_{2(g)} = SO_{2(g)}$ (1)

$2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ SO_{3(g)}$ (2)

$2\ S_{(s)} + 3\ O_{2(g)} = 2\ SO_{3(g)}$ (3)

On constate que (3) = 2×(1) +1×(2), d'où $K_3 = K_1^2 \times K_2$

La constante d'équilibre est toujours exprimée pour le sens d'écriture gauche $\rightarrow$ droite.

La constante d'équilibre d'une réaction écrite dans un sens est l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction écrite dans l'autre sens.

Quand on double les coefficients stœchiométriques d'un équilibre, on élève au carré sa constante d'équilibre.

Chapitre IV. Acides et bases en solution aqueuse

IV.1. Introduction

IV.1.1. Théorie de Brönsted et Lowry

Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un proton.
Une base est une espèce chimique de capter un proton.

IV.1.2. Théorie de Lewis

Un acide est un corps susceptible de capter une certaine densité électronique (le plus souvent un doublet d'électrons).
Une base est un corps susceptible de céder une certaine densité électronique (le plus souvent un doublet d'électrons).
Cette notion est générale et inclut la précédente.
En chimie des solutions, on utilisera la première définition qui permet de mettre en évidence le rôle du solvant (pour tous les solvants protiques possédant un proton mobile.

IV.2. Généralités sur les acides et les bases

IV.2.1. Définitions

IV.2.1.1. Couple acide-base (acide, base)

On définit un couple acide-base de la manière suivante :

$$\text{acide} = \text{base} + H^+$$

H^+ représente un proton d'échange qui n'apparaît pas dans le bilan chimique d'une réaction
L'acide et la base sont conjugués l'un de l'autre.
Exemples : (NH_4^+, NH_3) (C_6H_5OH, $C_6H_5O^-$) (CH_3CO_2H, $CH_3CO_2^-$)

IV.2.1.2. Réaction acide-base :

Les protons n'existent pas à l'état libre : pour qu'un acide puisse jouer le rôle de donneur de protons, il faut qu'il soit mis en présence d'une base appartenant à un autre couple et susceptible de fixer ce proton.

$$\text{acide}_1 = \text{base}_1 + H^+$$
$$\text{base}_2 + H^+ = \text{acide}_2$$

D'où la réaction bilan :

$$\text{acide}_1 + \text{base}_2 = \text{base}_1 + \text{acide}_2$$

Il y a **compétition entre 2 couples (acide$_1$, base$_1$) et (acide$_2$, base$_2$)**

L'un des couples capte le proton, l'autre couple le libère :
sens 1 : le couple 2 capte le proton sens 2 : le couple 1 capte le proton

Pour connaître le sens d'évolution spontanée, il faut classer les couples par force croissante.

IV.2.1.3. Rôle du solvant H_2O :

Le solvant H_2O est :

- un acide **(H_2O, HO^-)** : $H_2O = H^+ + HO^-$
- une base **(H_3O^+, H_2O)** : $H_3O^+ = H^+ + H_2O$

L'eau est donc un ampholyte ou un amphotère : il peut réagir sur lui-même, c'est la réaction d'**auto-ionisation** ou d'**autoprotolyse** du solvant :

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$$

La constante de cet équilibre K_e est appelé produit ionique de l'eau $K_e = \dfrac{[H_3O^+] \times [HO^-]}{C_{ref}^2}$

A défaut de base spécifique, le solvant joue le rôle de base vis à vis d'un acide :

$$\underset{\text{acide}_1}{HA} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} = \underset{\text{base}_1}{A^-} + \underset{\text{acide}_2}{H_3O^+}$$

A défaut d'acide spécifique, le solvant joue le rôle d'acide vis à vis d'une base :

$$\underset{\text{base}_1}{B} + \underset{\text{acide}_2}{H_2O} = \underset{\text{acide}_1}{BH^+} + \underset{\text{base}_2}{HO^-}$$

IV.2.1.4. Constante d'acidité K_A

Cette constante caractérise l'intensité de la réaction sur l'eau qui joue le rôle de base :

$$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$$

La constante thermodynamique d'équilibre est notée K_A : $K_A = \dfrac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH] \times C_{ref}}$. Elle dépend de la température. C_{ref} = 1 mol.L^{-1}. En omettant l'écriture de C_{ref}, on a : $K_A = \dfrac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]}$

En général, $K_A << 1$, on utilise donc $pK_A = -\log K_A$

IV.2.1.5. Constante de basicité K_B

Cette constante caractérise l'intensité de la réaction sur l'eau qui joue le rôle d'acide :

$$B + H_2O = BH^+ + HO^-$$

La constante thermodynamique d'équilibre est notée K_B : $K_B = \dfrac{[BH^+] \times [HO^-]}{[B] \times C_{ref}}$. Elle dépend de la température. C_{ref} = 1 mol.L^{-1}. En omettant l'écriture de C_{ref}, on a : $K_B = \dfrac{[BH^+] \times [HO^-]}{[B]}$

Si (AH, A^-) = (BH^+, B)
Alors $K_A \times K_B = K_e$ et $pK_A + pK_B = pK_e$. A 25 °C, $pK_e = 14$

Plus la force de l'acide est grande, plus la dissociation de l'acide est grande, plus K_A est élevée, plus pK_A est faible.
Plus la force de la base est grande, plus l'ionisation de la base est grande, plus K_B est élevée, plus pK_B est faible, plus pK_A est élevée.
La force d'un acide varie donc en sens opposé avec la force de sa base conjuguée.

Remarque : On utilise plus couramment K_A et pK_A que K_B et pK_B. Par la suite on utilisera plus que K_A et pK_A.

IV.2.1.6. Constantes du solvant

IV.2.1.6.1.Couple : (H_2O, HO^-)

L'équilibre : $\underset{\text{acide}_1}{H_2O} + H_2O = H_3O^+ + \underset{\text{base}_1}{HO^-}$

a pour constante d'équilibre $K = K_A(H_2O, HO^-) = Ke$, puisque le solvant joue le rôle d'acide par rapport au couple. D'où **pK_A (H_2O, HO^-) = pKe = 14 à 25 °C**

IV.2.1.6.2.Couple : (H_3O^+, H_2O)

L'équilibre : $H_3O^+ + \underset{\text{base}_2}{H_2O} = H_2O + \underset{\text{acide}_2}{H_3O^+}$

a pour constante d'équilibre K = 1, puisque le solvant joue le rôle de base par rapport au couple. D'où **pK_A (H_3O^+, H_2O) = 0 à toute température**

IV.2.1.7. Acides et bases fortes : nivellement par le solvant

IV.2.1.7.1. Acide fort

La réaction de l'acide sur le solvant est totale :
$AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$
Le sens 2 de la réaction ne se produit jamais dans l'eau. A un acide fort AH correspond la base infiniment faible A^- (base indifférente).
Un **acide fort dans le solvant eau** ne peut exister dans ce solvant. Il est totalement converti en ions H_3O^+. H_3O^+ est donc l'acide le plus fort qui puisse exister dans l'eau. On dit que les acides forts sont nivellés par l'eau : on ne peut pas comparer la force des acides forts entre eux dans l'eau où ils ont un comportement d'acide fort, puisqu'ils se comportent tous de la même façon. Pour les différencier, il faut les placer dans un autre solvant où ils ont un comportement d'acide faible.
Exemples d'acides forts : HCl, HNO_3 et $HClO_4$.

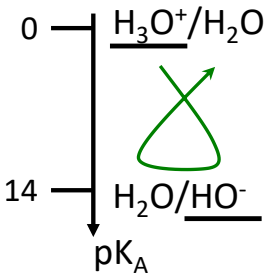
IV.2.1.7.2. Base forte

La réaction de la base sur le solvant est totale :
$B + H_2O \rightarrow BH^+ + HO^-$
Le sens 2 de la réaction ne se produit jamais dans l'eau.
A une base forte B correspond l'acide infiniment faible BH^+ (acide indifférent).
Une **base forte dans le solvant eau** ne peut exister dans ce solvant. Elle est totalement convertie en ions HO^-. HO^- est donc la base la plus forte qui puisse exister dans le solvant

H_2O. On dit que les bases fortes sont nivellées par le solvant eau: on ne peut pas comparer la force des bases fortes entre elles dans l'eau où elles ont un comportement de base forte, puisqu'elles se comportent toutes de la même façon.
Exemples de bases fortes : NH_2^-, RO^-, et NaOH.

IV.2.1.8. Classement des couples sur une échelle de pK_A

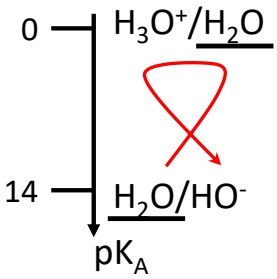
On peut placer les couples acides faibles, bases faibles sur un axe vertical gradué en pK_A orienté vers le bas. On place les 2 couples de l'eau qui délimite les 2 valeurs extrêmes des pK_A des différents couples existant dans l'eau. Les acides forts et les bases fortes ne figurent pas sur cette échelle.
On peut proposer la règle du gamma « γ ». Tout acide réagit sur la base située en dessous de lui sur l'échelle et la réaction est d'autant plus quantitative que l'écart entre deux couples est plus grand (voir figure IV–1)



On voit apparaître un γ ⇒ réaction quantitative.

$H_3O^+ + HO^- = H_2O + H_2O$

$$K = \frac{1}{K_e} = 10^{+14}$$



On ne voit pas apparaître de γ ⇒ réaction non quantitative.

$H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$ $K = K_e = 10^{-14}$

Figure IV-1 : exemples d'application de la règles du gamma sur deux réactions quantitative et non quantitative

De manière générale, si l'on considère la réaction suivante :

$acide_1 + base_2 = base_1 + acide_2$ $\qquad K = \dfrac{[base_1]\times[acide_2]}{[acide_1]\times[base_2]} = \dfrac{[base_1]\times[acide_2]\times[H_3O^+]}{[acide_1]\times[base_2]\times[H_3O^+]} = \dfrac{K_{A1}}{K_{A2}}$

La réaction est quantitative, si $K > 10^3$, donc si $\dfrac{K_{A1}}{K_{A2}} > 10^3$, soit $pK_{A2} - pK_{A1} > 3$

IV.3. pH d'une solution

IV.3.1. Définition du pH

$pH = -\log(a_{H_3O^+})$, où $a_{H_3O^+}$ désigne l'activité des ions H_3O^+

On travaillera avec des concentrations introduites inférieures ou égales à 1,0 $mol.L^{-1}$, on assimilera dans ce cas activités et concentrations.

D'où $a_{H_3O^+} = [H_3O^+]$ et $pH = -\log([H_3O^+])$

On peut définir de même $pOH = -\log(a_{HO^-})$ que l'on assimilera à $pOH = -\log([HO^-])$
La notion de pOH étant moins courante, on n'utilisera que la notion de pH

IV.3.2. Echelle pratique de pH dans le solvant

La limitation des concentrations introduites entraîne celle de l'échelle de pH dans le solvant :
Pour un acide fort introduit dans l'eau à la concentration de 1,0 mol.L^{-1}, la réaction totale de transfert conduit à $[H_3O^+]$ = 1,0 mol.L^{-1}, d'où pH = 0
Pour une base forte introduite dans l'eau à la concentration de 1,0 mol.L^{-1}, la réaction totale de transfert conduit à $[HO^-]$ = 1,0 mol.L^{-1}, d'où pOH = 0
Or la réaction d'autoprotolyse du solvant : $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$ a pour constante $K_e = [H_3O^+]\times[HO^-]$
D'où pK_e = pH + pOH, soit si pOH = 0 alors pH = pK_e = 14 à 25°C
Le pH dans un solvant donné est donc compris 0 et pK_e, soit à 25 °C : pK_e = 14.

IV.3.3. pH de solutions acide, basique ou neutre

A 25°C, si on a autant d'ions H_3O^+ que d'ions HO^- ($[H_3O^+] = [HO^-]$) on dit que la solution est neutre. On a donc pour une solution neutre à 25 °C : $[H_3O^+] = [HO^-]$ et $[H_3O^+]\times[HO^-] = 10^{-14}$
D'où $[H_3O^+] = 10^{-7}$ et pH = 7. Dond à 25 °C :
Si pH < 7, la solution sera acide
Si pH = 7, la solution sera neutre
Si pH > 7, la solution sera basique

IV.3.4. Zones de prédominance

On négligera une espèce par rapport à une autre si sa concentration est au moins dix fois plus faible.

IV.3.4.1. Pour un monoacide (AH, A$^-$)

On considère la réaction suivante :
$HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ de constante $K_A = \dfrac{[A^-]\times[H_3O^+]}{[HA]}$.
On a : $\log K_A = \log\left(\dfrac{[A^-]}{[HA]}\right) + \log([H_3O^+])$, soit : $pH = pK_A + \log\left(\dfrac{[A^-]}{[HA]}\right)$
On a les résultats suivants :
Si $pH \le pK_A - 1$, $\dfrac{[HA]}{[A^-]} \ge 10$, l'espèce HA prédomine.
Si $pH \ge pK_A + 1$, $\dfrac{[A^-]}{[HA]} \ge 10$, l'espèce A^- prédomine.
On représente généralement les domaines de prédominance des espèces sur un axe horizontal gradué en pH orienté vers la droite comme le montre la figure IV–2.

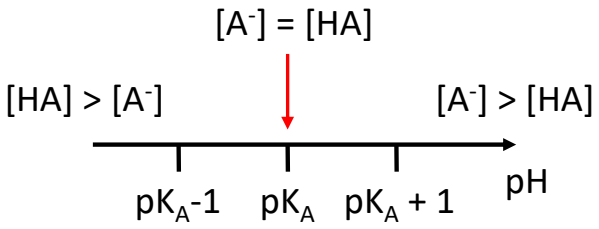


Figure IV-2 : diagramme de prédominance des espèces HA et A^- d'un couple acide/base

IV.3.4.2. Pour un polyacide

Un polyacide est une espèce susceptible de fournir successivement plusieurs protons. Par exemple un triacide H_3A peut se dissocier successivement et donner les espèces H_2A^-, HA^{2-} et A^{3-}, selon les 3 équilibres successifs :

$H_3A + H_2O = H_2A^- + H_3O^+$ K_{A1}
$H_2A^- + H_2O = HA^{2-} + H_3O^+$ K_{A2}
$HA^{2-} + H_2O = A^{3-} + H_3O^+$ K_{A3}

On a toujours : $K_{A1} > K_{A2} > K_{A3}$.
En effet, la force décroissante des acides successifs s'explique par des attractions électrostatiques de plus en plus intenses quand on passe de (H_2A^- , H_3O^+) à (HA^{2-} , H_3O^+) et enfin à (A^{3-}, H_3O^+).
Pour ce triacide, le diagramme de prédominance aura l'allure suivante (figure IV–3) :

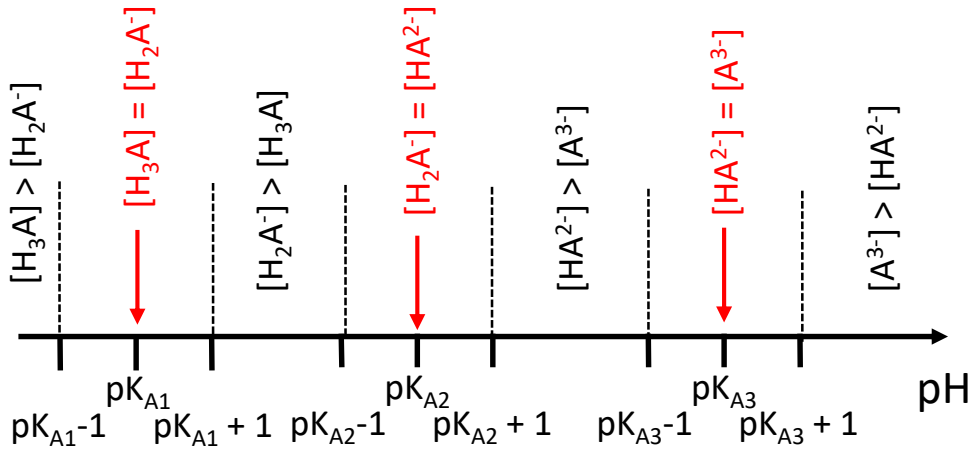


Figure IV-3 : diagramme de prédominance des espèces H_3A, H_2A^-, HA^{2-} et A^{3-} d'un triacide

Chapitre V. Méthodes de calcul de pH

V.1. Présentation des deux méthodes

V.1.1. Méthode déductive

On écrit toutes les équations à partir de :

- L'électroneutralité
- La conservation de la matière
- Les constantes d'équilibre de tous les équilibres en solution

On obtient un système de *N* équations à *N* inconnues. Pour le résoudre, il faut en général un programme adapté et un micro-ordinateur.
En pratique, il n'est pas nécessaire d'avoir une valeur exacte de toutes les concentrations et du pH, il suffit d'obtenir des résultats aussi précis que nos appareils de mesure habituels peuvent nous les donner. On fait donc des approximations, en négligeant les concentrations de certaines espèces et en ne tenant compte que des espèces prépondérantes. Les approximations seront justifiées à priori.
Ces approximations nécessitent une bonne connaissance des réactions en solution et restent souvent arbitraires. De plus cette méthode nécessite d'écrire beaucoup d'équations dont la plupart ne servent pas.

V.1.2. Méthode inductive

C'est la méthode de la **réaction prépondérante** (**RP**) : au lieu d'écrire un grand nombre d'équations, on fait d'emblée des approximations, en cherchant la ou les réactions qui se produisent effectivement dans le milieu et modifient les quantités des réactifs introduits : ce sont les réactions prépondérantes.
Une réaction est prépondérante, lorsque ses produits sont majoritaires devant ceux des autres réactions possibles.
En pratique, c'est souvent celle dont la constante d'équilibre est la plus élevée (mais elle peut être différente à cause de l'influence des concentrations).
Il est nécessaire de vérifier, à postériori que les réactions négligées ne perturbent pas les résultats obtenus.
En pratique, voici la démarche à suivre :

NOTE : Pour calculer le pH d'une solution, il faut absolument éviter d'appliquer des formules toutes faites. Il faut plutôt **considérer chaque problème comme un cas particulier** et appliquer une méthode rigoureuse de calcul.

1) Ecrire les réactions de dissociation des électrolytes forts (ex : HCl, NaOH, $NaNO_3$…)
2) Chercher s'il existe une (ou plusieurs) réaction(s) totale(s) ($K > 10^{+3}$), les écrire et faire un bilan de matière. On ne doit être maintenant qu'en présence de réactions équilibrées ($K < 10^{+3}$).
3) Faire le bilan des couples acide-base (de pK_A compris entre 0 et 14) intervenant dans le problème, les placer sur un axe gradué en pK_A et souligner les espèces **initialement** présentes.
4) Ecrire les réactions acide-base possibles et calculer leur constante d'équilibre thermodynamique par **ordre décroissant**.

5) Si l'une des réactions a une constante d'équilibre très supérieure aux autres, elle peut être considérée comme la réaction prépondérante (**RP**). Procéder comme si cette réaction était unique.
Deux cas peuvent alors se présenter :

a) La RP a une constante d'équilibre très faible ($K < 10^{-3}$)

La composition à l'équilibre est peu différente de la composition du mélange initial. Ecrire l'expression de la constante d'équilibre, en déduire les concentrations à l'équilibre des espèces présentes et calculer le pH.

b) La RP a une constante d'équilibre plus grande ($10^{-3} < K < 10^{+3}$)

Ecrire l'expression de la constante d'équilibre, calculer les concentrations à l'équilibre des espèces présentes et le pH.
Remarque : une réaction dont la constante est égale à 1 ne modifie pas les proportions initiales des réactifs et des produits, mais peut être une RP si les autres réactions ont des constantes d'équilibre bien inférieures.

V.1.3. Incertitudes

Les concentrations sont calculées à 10% d'erreur, soit $\frac{\Delta C}{C} = 0{,}1 = 0{,}1$

Ce qui donne une incertitude sur le pH de : $\frac{\mathrm{d}\left(\ln\left[H_3O^+\right]\right)}{\left[H_3O^+\right]} = \frac{1}{\left[H_3O^+\right]}$, d'où

$\Delta \ln\left(\left[H_3O^+\right]\right) = \frac{\Delta\left[H_3O^+\right]}{\left[H_3O^+\right]} = 0{,}1$, d'où $\Delta \log\left(\left[H_3O^+\right]\right) = \frac{0{,}1}{\ln 10} = 0{,}05$

On aura donc ΔpH = 0,05

V.2. Monoacides et bases fortes

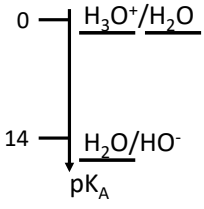
Pour simplifier les notations, on notera $h = [H_3O^+]$ et $\omega = [HO^-]$

V.2.1. Monoacides forts

Un acide fort AH est introduit dans l'eau à la concentration *C*.

$AH + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+$

Les espèces introduites sont donc H_2O, A^- et H_3O^+ : $[H_3O^+] = [A^-] = C$
A^- est une base indifférente.



2 acides, 1 base ; 2 réactions :

(1) : $H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$ $\quad K_1 = 1$

(2) : $H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$ $\quad K_2 = K_e = 10^{-14}$

1er cas : La réaction (1) est la RP, elle ne modifie pas les concentrations, $h = [H_3O^+] = C$
D'où pH = – log(*C*)

Cette relation est valable tant que la réaction (2) est négligeable devant la réaction (1), c'est-à-dire si $\left[H_3O^+\right]_{(2)} \leq \frac{\left[H_3O^+\right]_{(1)}}{10}$

Or $[H_3O^+]_{(2)} = [HO^-]_{(2)} = [HO^-]$, car les ions HO^- sont uniquement produits par (2)
Et $[H_3O^+]_{(1)} \approx [H_3O^+]$ dans l'hypothèse de la RP

D'où, $\left[HO^-\right] \leq \frac{\left[H_3O^+\right]}{10} = \frac{h}{10}$, soit $\frac{K_e}{h} \leq \frac{h}{10} \Rightarrow 10K_e \leq h^2 \Rightarrow 10^{-13} \leq h^2 \Rightarrow 10^{-6,5} \leq h.$

D'où pH ≤ 6,5

Ce résultat est généralisable : on pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau dans un milieu acide, si pH ≤ 6,50

2e cas : Les réactions (1) et (2) sont RP : on est amené à résoudre une équation du second degré.

$h = [H_3O^+]_{(1)} + [H_3O^+]_{(2)} = C + [HO^-] \Rightarrow h = C + \frac{K_e}{h}$, d'où l'équation du second degré :

$h^2 - Ch - K_e = 0$

3ième cas : La réaction (2) est RP : l'eau impose le pH :

$[H_3O^+] \approx [H_3O^+]_{(2)} = [HO^-]_{(2)} = [HO^-]$, d'où $h = \frac{K_e}{h} \Leftrightarrow h^2 = 10^{-14} \Rightarrow h = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7,0$

Cette relation est valable si : (1) est négligeable devant (2), soit

$\left[H_3O^+\right]_{(1)} \leq \frac{\left[H_3O^+\right]_{(2)}}{10} \Rightarrow C \leq \frac{\left[HO^-\right]}{10} \Rightarrow C \leq \frac{10^{-7}}{10} = 10^{-8}$ mol.L^{-1}

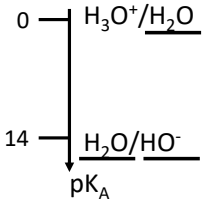
V.2.2. Monobases fortes

Une base forte est introduite dans l'eau à la concentration *C*.

$B + H_2O \longrightarrow BH^+ + HO^-$

Les espèces introduites sont donc H_2O, BH^+ et HO^- : $[BH^+] = [HO^-] = C$

BH^+ est un acide indifférent.



1 acide, 2 bases ; 2 réactions :

(1) : $HO^- + H_2O = H_2O + HO^-$ $\quad K_1 = 1$

(2) : $H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$ $\quad K_2 = K_e = 10^{-14}$

1er cas : La réaction (1) est la RP, elle ne modifie pas les concentrations, $\omega = [HO^-] = C$

D'où pH = 14 + log(*C*)

Cette relation est valable tant que la réaction (2) est négligeable devant la réaction (1), c'est-à-dire si $\left[HO^-\right]_{(2)} \leq \frac{\left[HO^-\right]_{(1)}}{10}$

Or $[HO^-]_{(2)} = [H_3O^+]_{(2)} = [H_3O^+]$, car les ions H_3O^+ sont uniquement produits par (2)
Et $[HO^-]_{(1)} \approx [HO^-]$ dans l'hypothèse de la RP

D'où, $\left[H_3O^+\right] \leq \frac{\left[HO^-\right]}{10} = \frac{\omega}{10}$, soit $h \leq \frac{K_e}{10 \times h} \Rightarrow h^2 \leq \frac{K_e}{10 \times h} \Rightarrow h^2 \leq 10^{-15} \Rightarrow h \leq 10^{-7,5}$.

D'où pH ≥ 7,5

Ce résultat est généralisable : on pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau dans un milieu basique, si pH ≥ 7,5

2e cas : Les réactions (1) et (2) sont RP : on est amené à résoudre une équation du second degré.

$\omega = [HO^-]_{(1)} + [HO^-]_{(2)} = C + [H_3O^+] \Rightarrow \frac{K_e}{h} = C + h$, d'où l'équation du second degré :

$h^2 + Ch - K_e = 0$

3ième cas : La réaction (2) est RP : l'eau impose le pH :

$[HO^-] \approx [HO^-]_{(2)} = [H_3O^+]_{(2)} = [HO^-]$, d'où :

$\omega = \frac{K_e}{\omega} \Leftrightarrow \omega^2 = 10^{-14} \Rightarrow \omega = 10^{-7} \Rightarrow h = 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 7,0$

Cette relation est valable si : (1) est négligeable devant (2), soit

$\left[HO^-\right]_{(1)} \leq \frac{\left[HO^-\right]_{(2)}}{10} \Rightarrow C \leq \frac{\left[H_3O^+\right]}{10} \Rightarrow C \leq \frac{10^{-7}}{10} = 10^{-8}$ mol.L^{-1}

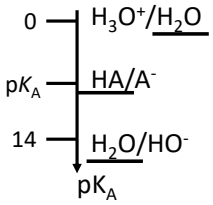
V.3. Monoacides et monobases faibles

V.3.1. Monoacides faibles

V.3.1.1. Cas général

Un monoacide faible HA est introduit dans l'eau

Les espèces introduites sont donc H_2O et AH



2 acides, 1 base ; 2 réactions :

(1) : $HA + H_2O = A^- + H_3O^+$ $\quad K_1 = K_A$

(2) : $H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$ $\quad K_2 = K_e = 10^{-14}$

1ère hypothèse : La réaction (1) est la RP⇒ H_3O^+ et A^- viennent principalement de (1).

⇒ $[H_3O^+] = [A^-] = h$.

	HA	+	H_2O	=	A^-	+	H_3O^+
Initialement :	C		excès		0		0
Equilibre :	$C - h$				h		h

On en déduit : $K_A = \frac{\left[A^-\right] \times \left[H_3O^+\right]}{\left[HA\right]} = \frac{h^2}{C - h}$

2e hypothèse : Si $K_A < 10^{-3}$, l'acide HA est très peu dissocié ⇒ $[HA] \approx [HA]_0 = C$

$\Rightarrow K_A \approx \frac{h^2}{C} \Rightarrow h = (K_A \times C)^{\frac{1}{2}}$, soit $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_A - \log C)$.

Cette relation est valable tant que la base conjuguée A^- est négligeable devant l'acide HA soit $\text{pH} \leq pK_A - 1$ et que la réaction (2) est négligeable devant (1), c'est-à-dire que l'autoprotolyse de l'eau négligeable, soit à vérifier $\text{pH} \leq 6,5$

Rq : Cette deuxième condition est en général vérifiée si la première l'est, il suffit que l'acide ne soit pas trop faible.

On peut calculer le coefficient de dissociation α de l'acide HA : $\alpha = \frac{[A^-]}{C} = \frac{h}{C}$

V.3.1.2. Application :CH_3COOH (pK_A = 4,80)

V.3.1.2.1. $C = 1,0.10^{-1}$ mol.L^{-1}

$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,8+1) = 2,90$. $\alpha = \frac{10^{-2,9}}{10^{-1}} = 10^{-1,9} = 10^{0,1}.10^{-2} = \frac{5}{4}.10^{-2} = 1,25.10^{-2}$

(On sait que log(5)= 0,70 et que log(4) = 0,60, d'où : $\log\left(\frac{5}{4}\right) \approx 0,1$)

$\text{pH} < pK_A - 1 = 3,80$ et $\text{pH} < 6,50$

On est dans la zone de prédominance de CH_3COOH (*i.e.* l'acide est peu dissocié)

Les 2 hypothèses sont donc vérifiées.

V.3.1.2.2. $C = 1,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}

$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,8+2) = 3,40$. $\alpha = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 10^{-1,4} = 10^{0,6}.10^{-2} = 4,00.10^{-2}$

$\text{pH} < pK_A - 1 = 3,80$ et $\text{pH} < 6,50$

On est dans la zone de prédominance de CH_3COOH (*i.e.* l'acide est peu dissocié)

Les 2 hypothèses sont donc vérifiées.

V.3.1.2.3. $C = 1,0.10^{-3}$ mol.L^{-1}

$\text{pH} = \frac{1}{2}(4,8+3) = 3,90$. $\text{pH} > pK_A - 1$ et $\text{pH} < 6,50$

L'hypothèse 2 n'est donc pas vérifiée.

Il faut repartir de l'équation : $K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{h^2}{C-h}$, d'où l'équation du second degré :

$h^2 + K_A h - CK_A = 0$

$\Delta = 10^{-9,6} + 4\times10^{-7,8} = 10^{-9,6} + 4\times10^{+1,8}\times10^{-9,6} = (1 + 4\times64).10^{-9,6} \approx 256.10^{-9,6}$

N.B. : On sait que log(5)= 0,70, log(8) = 0,90, log(10) = 1,0 et $\log\left(\frac{5}{4}\right) \approx 0,1$.

D'où : $\log\left(\frac{8\times4\times10}{5}\right) = \log(64) \approx 1,8$

$h = \frac{-10^{-4,8} + (256.10^{-9,6})^{\frac{1}{2}}}{2} = \frac{15}{2}.10^{-4,8} \Rightarrow \text{pH} = 4,8 - \log\left(\frac{15}{2}\right)$

$\mathrm{pH} = 4{,}8 - (\log(5) + \log(3) - \log(2)) = 3{,}92$. On en déduit $\alpha = \frac{h}{C} \approx 10^{-0,92} \approx \frac{1}{8} = 0{,}125$

V.3.1.2.4. $C = 1{,}0.10^{-4}$ mol.L^{-1}

$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(4{,}8 + 4) = 4{,}40$. pH > p$K_A$ – 1 et pH < 6,50

L'hypothèse 2 n'est donc pas vérifiée.

Il faut repartir de l'équation : $K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{h^2}{C-h}$, d'où l'équation du second degré :

$h^2 + K_A h - CK_A = 0$

$\Delta = 10^{-9,6} + 4\times10^{-8,8} = 10^{-9,6} + 4\times10^{+0,8}\times10^{-9,6} = (1 + 4\times6{,}4).10^{-9,6} \approx 25.10^{-9,6}$

$h = \frac{-10^{-4,8} + (25.10^{-9,6})^{\frac{1}{2}}}{2} = 2.10^{-4,8} \Rightarrow \mathrm{pH} = 4{,}8 - \log(2) = 4{,}5$

On en déduit $\alpha = \frac{h}{C} \approx 10^{-0,50} \approx \frac{10}{32} = 0{,}31$

V.3.1.2.5.$C = 1{,}0.10^{-5}$ mol.L^{-1}

$\mathrm{pH} = \frac{1}{2}(4{,}8 + 5) = 4{,}90$. pH > p$K_A$ – 1 et pH < 6,50

L'hypothèse 2 n'est donc pas vérifiée.

Il faut repartir de l'équation : $K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{h^2}{C-h}$, d'où l'équation du second degré :

$h^2 + K_A h - CK_A = 0$

$\Delta = 10^{-9,6} + 4\times10^{-9,8} = 10^{0,2}.10^{-9,8} + 4\times10^{-9,8} = (1{,}6 + 4).10^{-9,8} = 5{,}6.10^{-9,8}$

Or $5{,}6 \approx 5{,}76 = 2{,}4^2$.

D'où : $h = \frac{-1{,}0.10^{0,1}.10^{-4,9} + (5{,}76.10^{-9,8})^{\frac{1}{2}}}{2} = 0{,}7.10^{-4,9} = 7.10^{-5,9} \Rightarrow \mathrm{pH} = 5{,}9 - \log(8) = 5{,}15$

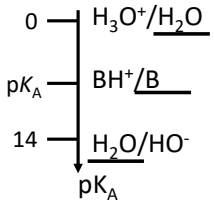
On en déduit $\alpha = \frac{h}{C} \approx 10^{-0,15} \approx 10^{0,85}.10^{-1} = 0{,}70$

On constate qu'au fur et à mesure de la dilution, l'acide faible se dissocie de plus en plus, il peut avoir à concentrations très faibles un comportement d'acide fort. Ceci est en accord avec la loi de dilution d'Oswald : l'équilibre (1) se déplace dans le sens 1, par addition d'eau (dilution).

V.3.2. Monobases faibles

Une monobase faible B est introduite dans l'eau

Les espèces introduites sont donc H_2O et B



1 acide, 2 bases ; 2 réactions :

(1) : $H_2O + B = HO^- + BH^+$ $\qquad K_1 = \dfrac{[HO^-]\times[BH^+]}{[B]} = \dfrac{K_e}{K_A}$

(2) : $H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$ $\qquad K_2 = K_e = 10^{-14}$

1ère hypothèse : La réaction (1) est la RP$\Rightarrow$ HO^- et BH^+ viennent principalement de (1).
$\Rightarrow [HO^-] = [BH^+] = \omega$.

	H_2O	+	B	=	HO^-	+	BH^+
Initialement :	excès		C		0		0
Equilibre :			$C-\omega$		ω		ω

On en déduit : $\dfrac{K_e}{K_A} = \dfrac{\omega^2}{C-\omega}$

2e hypothèse : Si $\dfrac{K_e}{K_A} < 10^{-3}$, la base B est très peu dissocié $\Rightarrow [B] \approx [B]_0 = C$

$\Rightarrow \dfrac{K_e}{K_A} \approx \dfrac{\omega^2}{C} \Rightarrow \omega^2 = \dfrac{K_e C}{K_A} \Rightarrow h^2 = \dfrac{K_A C}{K_e}$, soit $h = \left(\dfrac{K_A K_e}{C}\right)^{\frac{1}{2}}$

D'où : $\mathrm{pH} = 7 + \dfrac{1}{2}\left(pK_A + \log C\right)$.

Cette relation est valable tant que l'acide conjugué BH^+ est négligeable devant la base soit $pH \geq pK_A + 1$ et que la réaction (2) est négligeable devant (1), c'est-à-dire que l'autoprotolyse de l'eau négligeable, soit à vérifier $pH \geq 7{,}5$

Rq : Cette deuxième condition est en général vérifiée si la première l'est, il suffit que l'acide ne soit pas trop faible.

On peut calculer le coefficient de dissociation α de la base B : $\alpha = \dfrac{[BH^+]}{C} = \dfrac{\omega}{C}$

Par contre, si la base faible est trop diluée, il se peut que la première condition ne soit pas remplie et on peut être amené à tenir compte des 2 espèces B et BH^+ et donc résoudre une équation du second degré.

On constate qu'au fur et à mesure de la dilution, la base faible s'ionise de plus en plus, elle peut avoir à des concentrations très faibles un comportement de base forte. Ceci est en accord avec la loi de dilution d'Oswald :

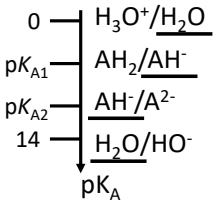
L'équilibre (1) se déplace dans le sens 1, par addition d'eau (dilution).

V.3.3. Solution d'ampholyte

Un ampholyte AH^- est introduit dans l'eau à la concentration C.

Il fait partie de 2 couples acide-bases. Couple 1 : (AH_2, AH^-) caractérisé par son pK_{A1} et le couple 2 (AH^-, A^{2-}) caractérisé par son pK_{A2}.

2 acide, 2 bases ; 4 réactions :



(1) : $AH^- + AH^- = A^{2-} + AH_2$ $\quad K_1 = \dfrac{[A^{2-}]\times[AH_2]}{[AH^-]\times[AH^-]} = \dfrac{K_{A2}}{K_{A1}}$

(2) : $AH^- + H_2O = A^{2-} + H_3O^+$ $\quad K_2 = \dfrac{[A^{2-}]\times[H_3O^+]}{[AH^-]} = K_{A2}$

(3) : $H_2O + AH^- = HO^- + AH_2$ $\quad K_3 = \dfrac{[HO^-]\times[AH_2]}{[AH^-]} = \dfrac{K_e}{K_{A1}}$

(4) : $H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+$ $\quad K_4 = K_e = 10^{-14}$

En général (1) est la RP $\Rightarrow$ A^{2-} et AH_2 viennent principalement de (1) et $[A^{2-}] = [AH_2]$

$$K_{A1}\times K_{A2} = \frac{[AH^-]\times[H_3O^+]}{[H_2A]}\times\frac{[A^{2-}]\times[H_3O^+]}{[AH^-]} = h^2$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$$

Cette relation est valable tant qu'on peut négliger les réactions (2), (3) et (4), c'est à dire tant que les espèces intervenant dans ces 3 réactions ne modifient pas les quantités induites par la RP, ceci ne concerne donc que les espèces intervenant dans la RP, soit les 3 espèces AH_2, AH^- et A^{2-}.

Il faut calculer les concentrations de ces 3 espèces en faisant l'hypothèse de la RP :

Il faut calculer les concentrations de ces 3 espèces en faisant l'hypothèse de la RP :

$[A^{2-}] = [AH_2]$ et $K_1 = \dfrac{[A^{2-}]\times[AH_2]}{[AH^-]\times[AH^-]} = \left(\dfrac{[AH_2]}{[AH^-]}\right)^2$

Si l'ampholyte est peu dissocié $[AH^-] = C$, d'où $K_1 = \left(\dfrac{[AH_2]}{C}\right)^2 \Rightarrow [AH_2] = [A^{2-}] = C\sqrt{K_1}$

Il faut vérifier que la quantité d'ions AH^- qui disparait :

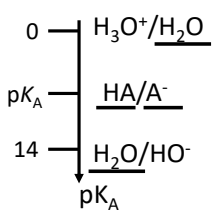
- D'après la réaction (2) est négligeable devant C, soit $h << [AH^-] = C$
- D'après la réaction (3) est négligeable devant C, soit $\omega << [AH^-] = C$

Il faut vérifier que la quantité de AH_2 formés par la réaction (3) est négligeable devant la concentration en AH_2 qui vient d'être calculée, soit $\omega << [AH_2] = C\sqrt{K_1}$

Si tout est vérifié, la réaction (4) ne perturbe pas la RP, car elle ne fait pas intervenir des espèces de la RP.
Ces conditions sont en général vérifiées, si la concentration C de l'ampholyte n'est pas trop faible et si les 2 pK_A ne sont ni trop faibles, ni trop forts.

V.3.4. Mélange de deux espèces d'un même couple

On introduit dans l'eau un acide faible AH est à la concentration C_A, et sa base conjuguée A^- à la concentration C_B.



2 acide, 2 bases ; 4 réactions :

(1) : AH + A^- = A^- + AH $\quad K_1 = 1$

(2) : AH + H_2O = A^- + H_3O^+ $\quad K_2 = \dfrac{[A^-]\times[H_3O^+]}{[AH]} = K_A$

(3) : H_2O + A^- = HO^- + AH $\quad K_3 = \dfrac{[HO^-]\times[AH]}{[A^-]} = \dfrac{K_e}{K_A}$

(4) : H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+ $\quad K_4 = K_e = 10^{-14}$

En général, la réaction (1) est RP, cette réaction ne modifie pas les concentrations des espèces introduites d'où [AH] = C_A et [A^-] = C_B, d'où :

$$K_A = \frac{[A^-]\times[H_3O^+]}{[AH]} = \frac{C_B \times h}{C_A} \Rightarrow h = \frac{C_A \times K_A}{C_B}$$

Il faut ensuite vérifier que les réactions (2), (3) et (4) sont négligeables, ce qui revient à vérifier que :

- (2) apporte des ions A^- en même quantité que H_3O^+, soit h << C_B
- (2) consomme AH en quantité h : h << C_A
- (3) apporte AH en quantité ω << C_A
- (3) consomme A^- en quantité ω : ω << C_B

Ce qui nécessite que les espèces initialement introduites ne soient pas à des concentrations trop faibles.

Chapitre VI. Oxydo-réduction

VI.1. Généralités

VI.1.1. Couples rédox

Un oxydant (Ox) est un corps susceptible de fixer un ou des électrons
Un réducteur (Red) est un corps susceptible de céder un ou des électrons
On peut alors écrire l'équilibre suivant :

$$Ox + z\ e^- = Red$$

Cet équilibre particulier qui fait apparaître ou disparaitre un ou des électrons suivant le sens où l'on considère l'équilibre est appelé demi-réaction.
Dans le sens 1 (i.e. de gauche à droite), on a un gain d'électron(s) : REDUCTION
Dans le sens 2 (i.e. de droite à gauche), on a une perte d'électron(s) : OXYDATION
Sens 1 (gauche $\rightarrow$ droite) : **réduction** : gain d'électrons
Pour chaque demi-réaction on définit alors un couple oxydant-réducteur (rédox) qui l'on note (Ox, Red).
Chaque demi-équation électronique est formelle, les électrons n'existant pas en solution (Les électrons existent en fait dans les fils conducteurs des piles).

VI.1.2. Réaction redox

Les électrons n'existant pas libres en solution, les demi-réactions sont forcément combinées. La combinaison de ces deux réactions est appelée réaction rédox. Cette réaction peut donc être interprétée comme une réaction d'échange d'électrons entre deux couples rédox (Ox_1, Red_1) et (Ox_2, Red_2)

$$Ox_1 + z_1\ e^- = Red_1 \qquad (1)$$
$$Ox_2 + z_2\ e^- = Red_2 \qquad (2)$$

Si z_1 et z_2 sont premiers entre eux, on multiplie la demi-équation électronique (1) par un coefficient a_1 et la demi-équation électronique (2) par un coefficient $-a_2$ (a_1 et $a_2 > 0$, le «–» signifie que la réaction 2est décrite dans le sens 2) tel que : $a_1 \times z_1 = a_2 \times z_2 = n$. On a alors :

$$a_1Ox_1 + a_2Red_2 = a_1Red_1 + a_2Ox_2$$

Cette réaction met en jeu n électrons.
La réaction se fait préférentiellement dans le sens 1 si l'oxydant 1 (Ox_1) est plus fort que l'Ox_2 (ou le réducteur 2 est plus fort que le réducteur 1).
La réaction se fait préférentiellement dans le sens 2 si l'Ox_2 est plus fort que l'Ox_1

VI.1.3. Nombre d'oxydation

VI.1.3.1.Définition

Le nombre d'oxydation (NO) est un nombre fictif. Il correspond au nombre de charge que prendrait l'atome si le doublet de liaison est attribué entièrement à l'élément le plus électronégatif. On note généralement les nombres d'oxydation en chiffre romain.
Pour une molécule AB, présentant une liaison covalente simple entre A et B
Si A est plus électronégatif que B, le doublet de liaison est récupéré par l'élément A : le nombre d'oxydation de A est – I, celui de B est + I.

Le NO traduit la dissymétrie du nuage électronique entre 2 atomes.

VI.1.3.2. Détermination du nombre d'oxydation

Pour déterminer les NO des éléments présents dans les différentes espèces chimiques, on peut utiliser les règles suivantes :

- Atomes, molécules symétriques : NO = 0
  Exemple : He (0) O_2 (0)
- Ions simples : NO = nombre de charge de l'ion
  Exemple : Na^+ (+ I) Cu^{2+} (+ II) Cl^- (– I)
- Ions complexes, molécules dissymétriques : on peut écrire la structure de Lewis et en comparant les électronégativités, en déduire les nombres d'oxydation des différents éléments présents dans l'espèce.
  Exemple : molécule H_2O les 2 doublets sont récupérés par l'oxygène plus électronégatif que l'hydrogène soit O (– II) et H (+ I). Ce résultat est très fréquent et on peut s'en servir si l'on ne veut pas écrire la structure de Lewis.
- Le nombre d'oxydation de l'oxygène est très souvent (– II)
- Le nombre d'oxydation de l'hydrogène est très souvent (+ I)
- La somme des nombres d'oxydation des différents éléments présents est égale au nombre de charge globale de l'ion complexe.
  Exemple : MnO_4^- : O (– II). Si on note x le NO de Mn : $x - 8 = -1$ d'où x = + VII

VI.1.3.3. Exceptions

Dans les hydrures métalliques le nombre d'oxydation de H est de –1. En effet, les alcalins sont moins électronégatifs que l'hydrogène (ex Li) dans LiH, Li donne son doublet à H.
Dans les composés oxygénés, H_2O_2, la liaison O–O est symétrique le doublet est réparti équitablement entre les 2 oxygènes ; l'oxygène ne récupère qu'un seul doublet, son nombre d'oxydation est : –I.
Remarque : un même élément peut posséder plusieurs NO : Cu^+ (NO = + I), Cu^{2+} (NO = + II)

VI.1.4. Equilibrage des réactions rédox

Pour équilibrer une demi-réaction, il est toujours plus facile de commencer à le faire en milieu acide en faisant intervenir les protons H^+ (plutôt que H_3O^+ car on ajoute également des oxygènes, même si on sait que H^+ n'existe pas tout seul en solution. C'est une convention en ce qui concerne l'oxydo-réduction).
Si on précise que la réaction se déroule en milieu basique, on commence par équilibrer la réaction en milieu acide, puis on ajoute à gauche et à droite de la demi-réaction autant de HO^- que de H^+.
Dans une demi-équation électronique, la variation du nombre d'oxydation correspond au nombre d'électrons échangés.
Exemple : (Cl_2, Cl^-) $Cl_2 + 2\ e^- = 2\ Cl^-$
Le nombre d'oxydation de l'élément chlore passe de (0) à (– I), il diminue d'une unité par élément chlore, donc de 2 unités pour les 2 chlore.
On constate qu'au cours d'une réduction le NO diminue. Au cours d'une oxydation le NO augmente. Un réducteur qui subit une oxydation voit son NO augmenter. Un oxydant qui subit une réduction voit son NO diminuer. Dans un couple donné, l'oxydant correspond au nombre d'oxydation le plus élevé, le réducteur au nombre d'oxydation le plus faible.

Ce résultat est utilisé pour élaborer une méthode d'équilibrage des demi-équations électroniques. Pour illustrer cet exemple, on considèrera le couple rédox (O_2, H_2O).
1- Chercher l'élément oxydé, l'élément réduit (en comparant les NO. Equilibrer cet élément dans la demi-équation électronique.
Dans le couple (O_2, H_2O), c'est l'oxygène qui voit son NO varier.
2- Déterminer la variation du NO de O l'élément qui subit l'oxydo-réduction. En déduire le nombre d'électrons échangés.

	O_2	H_2O
NO	0	– II

Pour chaque oxygène le NO diminue de 1. Il s'agit donc d'une réduction au cours de laquelle 2×2 e^- est échangé.
A ce moment, on écrit la demi-équation de la manière suivante :

	O_2	+	$4\ e^-$	=	$2H_2O$
NO	0				– II

3- A ce stade la réaction est équilibrée en ce qui concerne les atomes d'oxygène. On ajoute alors autant de protons (H^+) pour équilibrer la demi-réaction.
Ici, en milieu acide, on voit qu'il faut rajouter 4 H^+ à gauche de la demi-réaction :

	O_2	+	$4\ e^-$	+	$4\ H^+$	=	$2H_2O$ (1)
NO	0						– II

Si on travaille en milieu basique, on ajoute 4 HO^- à gauche et à droite et on combine les H^+ avec les HO^- (réaction totale $K = 10^{+14}$) :

	O_2	+	$4\ e^-$	+	$4\ H^+$	+	$4\ HO^-$	=	$2H_2O$	+ $4\ HO^-$
$\Rightarrow$	O_2	+	$4\ e^-$	+	$4\ H_2O$			=	$2H_2O$	+ $4\ HO^-$
$\Rightarrow$	O_2	+	$4\ e^-$	+	$2\ H_2O$			=	$4\ HO^-$	(2)

4- Pour les deux réactions en milieu acide (1) ou basique (2) on vérifie les charges.
Pour la réaction (1) : A gauche : + 4 + (– 4) = 0. A droite : 0
Pour la réaction (2) : A gauche : – 4. A droite : – 4

Le couple (O_2, H_2O) étant le même que le couple (O_2, HO^-), puisque les NO de l'oxygène sont dans les 2 cas : 0 et –II.

VI.1.5. Relation de Nernst

VI.1.5.1. Définition

Pour classer les couples et comparer leur force, il faut une grandeur : cette grandeur est le potentiel du couple noté E(Ox, Red).
On note $E°$(Ox, Red) le potentiel du couple lorsque toutes les espèces chimiques intervenant dans la demi équation électronique (équilibrée en milieu acide) sont dans leur état standard. Les valeurs des potentiels standards de référence sont données dans des tables.

Pour la demi équation électronique : Ox + z e^- = Red :

$E(\text{Ox, Red}) = E^0(\text{Ox, Red}) + \frac{RT}{zF}\ln\left(\frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{Red})}}\right)$, avec R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}, T la température en Kelvin et F la constance de Faraday ; F = 96500 C.m^{-1}

On peut également écrire :

$$E(\text{Ox, Red}) = E^0(\text{Ox, Red}) + \frac{RT\ln(10)}{zF}\log\left(\frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{Red})}}\right)$$

A 298 K, on a : $\frac{RT\ln(10)}{F} = \frac{8{,}314\times 298{,}15\times 2{,}303}{96845} = 0{,}0591\ \text{V} \approx 0{,}06\ \text{V}$

D'où : $E(\text{Ox, Red}) = E^0(\text{Ox, Red}) + \frac{0{,}06}{z}\log\left(\frac{a_{(\text{ox})}}{a_{(\text{Red})}}\right)$ à 298 K.

De manière générale, pour une demi-équation (réduction dans le sens 1), on a :

$E(\text{Ox, Red}) = E^0(\text{Ox, Red}) + \frac{0{,}06}{z}\log\left(\frac{1}{K}\right)$ à 298 K.

Remarque :

Dans l'eau on aura l'activité de l'eau $a_{(H_2O)} = 1$

Si on veut garder des calculs plus ajustés, on gardera $\frac{RT\ln(10)}{F} = 0{,}059\ \text{V}$ au lieu de 0,06 V.

VI.1.5.2. Exemples

VI.1.5.2.1. Couple (Fe^{3+}, Fe^{2+})

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$E(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = E°(Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{0{,}06}{1}\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

VI.1.5.2.2. Couple (Fe^{2+}, $Fe_{(s)}$)

$Fe^{2+} + e^- = Fe_{(s)}$

$$E(Fe^{2+}, Fe) = E°(Fe^{2+}, Fe) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{C_{\text{ref}}}\right)$$

VI.1.5.2.3. Couple (H^+, $H_{2(g)}$)

$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(g)}$

$$E(H^+, H_2) = E°(H^+, H_2) + \frac{0{,}06}{1}\log\left(\frac{[H^+]\times P_{\text{ref}}^{1/2}}{C_{\text{ref}}\times P_{H_2}^{1/2}}\right)$$

VI.1.5.2.4. Couple $\left(MnO_4^-, Mn^{2+}\right)$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E\left(\mathrm{MnO_4^-}, \mathrm{Mn^{2+}}\right) = E^0\left(\mathrm{MnO_4^-}, \mathrm{Mn^{2+}}\right) + \frac{0{,}06}{5}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{MnO_4^-})} \times a_{(\mathrm{H^+})}^8}{a_{(\mathrm{Mn^{2+}})} \times a_{(\mathrm{H_2O})}^4}\right)$$

$$\Rightarrow E\left(\mathrm{MnO_4^-}, \mathrm{Mn^{2+}}\right) = E^0\left(\mathrm{MnO_4^-}, \mathrm{Mn^{2+}}\right) + \frac{0{,}06}{5}\log\left(\frac{\left[\mathrm{MnO_4^-}\right] \times \left[\mathrm{H^+}\right]^8}{\left[\mathrm{Mn^{2+}}\right] \times C_{\mathrm{ref}}^8}\right)$$

N.B. : Comme P_{ref} = 1 bar et C_{ref} = 1 mol.L^{-1}, on omet parfois de les écrire dans les expressions du potentiel.

VI.1.6. Force des couples rédox. Prévision des réactions

Considérons deux couples rédox : (Ox_1, Red_1) et (Ox_2, Red_2) caractérisés par leur potentiel $\mathbf{E}_1$ et E_2. On admettra que si $E_1 > E_2$, l'oxydant 1 est plus fort que l'oxydant 2 et le réducteur 1 est plus faible que le réducteur 2.

$$Ox_1 + z_1\, e^- = Red_1 \qquad (1)$$
$$Ox_2 + z_2\, e^- = Red_2 \qquad (2)$$

On multiplie la demi-équation électronique (1) par un coefficient a_1 et la demi-équation électronique (2) par un coefficient $-a_2$ (a_1 et $a_2 > 0$, le «–» signifie que la réaction 2est décrite dans le sens 2) tel que : $a_1 \times z_1 = a_2 \times z_2 = n$. On a alors :

$$a_1 Ox_1 + a_2 Red_2 = a_1 Red_1 + a_2 Ox_2$$

On classe les couples sur un axe vertical gradué en potentiel E. Le sens spontané de la réaction d'oxydo-réduction suit la règle du γ : l'oxydant du couple de potentiel le plus élevé oxyde le réducteur du couple de potentiel le plus faible (figure VI–1).

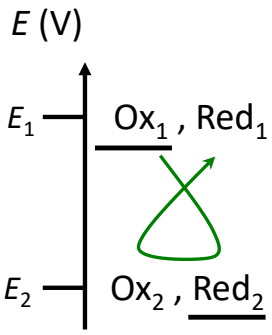


Figure VI-1 : classement des couples oxydo-réducteur ; application de la règle du « gamma ».

Plus le couple est placé vers le haut de l'axe, plus la force de l'oxydant est forte. Plus le couple est placé vers le bas de l'axe, plus la force du réducteur est forte.

Remarques :

- Les potentiels ne sont pas toujours connus (si on ne connaît pas les quantités des différentes espèces chimiques). Dans ce cas, on prévoit le sens spontané de la réaction d'oxydo-réduction en comparant les potentiels standard $E°$ donnés dans les tables. Mais, dans ce cas, la prévision peut être parfois fausse, car les activités peuvent modifier l'ordre des potentiels (de même que la prévision des réactions à partir de la

comparaison des constantes d'équilibre peut être fausse, à cause des valeurs des concentrations).

- La condition précédente est une condition thermodynamique, elle est nécessaire pour que la réaction se produise, mais elle n'est pas suffisante : certaines réactions rédox sont infiniment lentes et ne se produisent pas pour des raisons cinétiques (ce n'est pas le cas avec les réactions acido-basiques qui sont instantanées).

VI.1.7. Constante d'équilibre de la réaction rédox

Considérons l'équation rédox :

$$a_1\mathrm{Ox}_1 + a_2\mathrm{Red}_2 = a_1\mathrm{Red}_1 + a_2\mathrm{Ox}_2$$

mettant en jeu n électrons $n = a_1 \times z_1 = a_2 \times z_2$

A l'équilibre, les potentiels des différents couples (Ox, Red) présents dans la solution se nivellent c'est à dire qu'ils sont égaux.

Ici, pour les 2 couples, on peut écrire à l'équilibre $E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) = E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)$ mais on aura $E^0(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) \neq E^0(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)$.

Ecrivons les 2 demi-équations électroniques correspondantes :

$$\mathrm{Ox}_1 + z_1\, e^- = \mathrm{Red}_1 \qquad (1)$$
$$\mathrm{Ox}_2 + z_2\, e^- = \mathrm{Red}_2 \qquad (2)$$

L'expression du potentiel de Nernst donne :

$$E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) = E^0(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) + \frac{0{,}06}{z_1}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{ox}_1)}}{a_{(\mathrm{Red}_1)}}\right)$$

$$E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2) = E^0(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2) + \frac{0{,}06}{z_2}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{ox}_2)}}{a_{(\mathrm{Red}_2)}}\right)$$

En utilisant la propriété des logarithmes $a\log(x) = \log(x^a)$, avec $x > 0$, on a :

$$E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) = E^0(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) + \frac{0{,}06}{a_1 \times z_1}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{ox}_1)}}{a_{(\mathrm{Red}_1)}}\right)^{a_1}$$

$$E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2) = E^0(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2) + \frac{0{,}06}{a_2 \times z_2}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{ox}_2)}}{a_{(\mathrm{Red}_2)}}\right)^{a_2}$$

L'égalité des 2 potentiels $E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) = E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)$ à l'équilibre donne :

$$E^0(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) - E^0(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2) = +\frac{0{,}06}{n}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{ox}_2)}^{a_2} \times a_{(\mathrm{Red}_1)}^{a_1}}{a_{(\mathrm{Red}_2)}^{a_2} \times a_{(\mathrm{ox}_1)}^{a_1}}\right) \text{ avec } n = a_1 \times z_1 = a_2 \times z_2$$

On reconnaît l'expression de la constante d'équilibre faisant intervenir les deux couples.

D'où : $\log(K) = \frac{n}{0{,}06}\left[E°(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) - E°(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)\right]$

N.B. : On peut obtenir plus rapidement le même résultat en utilisant les expressions que nous verrons dans le cours de thermodynamique chimique :

$\Delta_r G° = -nF\,(E_1^0 - E_2^0)$ et $\Delta_r G° = -RT\ln(K)$

La réaction rédox :

$$a_1\mathrm{Ox}_1 + a_2\mathrm{Red}_2 = a_1\mathrm{Red}_1 + a_2\mathrm{Ox}_2$$

peut être considérée comme une réaction quantitative, si $K > 10^3$

soit $\log K > 3$, d'où $\frac{n}{0{,}06}\left[E°(\mathrm{Ox}_1,\mathrm{Red}_1) - E°(\mathrm{Ox}_2,\mathrm{Red}_2)\right] > 3$,

soit : $E°(\mathrm{Ox}_1,\mathrm{Red}_1) - E°(\mathrm{Ox}_2,\mathrm{Red}_2) > \frac{0{,}18}{n}$ V

Cette condition est facilement réalisée. La plupart des réactions rédox sont donc quantitatives, mais ceci n'est utilisable que si elles sont rapides.
Attention, l'équilibre peut ne pas être atteint, si certains constituants sont dans un état solide.

VI.2. Les piles électrochimiques

VI.2.1. Historique

Les piles sont connues depuis longtemps puisque l'on retrouve déjà sous l'Antiquité (– 247 av J.C. à Bagdad) des poteries fermées d'un bouchon en bitume. Sous le bouchon était disposée une tige de fer entourée d'un cylindre de cuivre. Ces deux éléments sont isolés à la base par un tampon de bitume. Le cylindre est soudé en son fond par un alliage de plomb et d'étain. Les éléments manquants pour que cette « pile » antique fonctionne sont les fils de connexion et de l'acide pour la réaction. Une telle pile peut fonctionner avec du jus de fruit à la place de l'acide (le jus de fruit contient généralement de l'acide), ou de l'eau salée. Suivant les tests effectués sur des reconstitutions, les chercheurs ont obtenu des tensions électriques très faibles, allant de 0,5 à 1 volt (source Wikipédia).
C'est en 1800 que Volta empile des disques de cuivre et de zinc qu'il sépare par des chiffons imprégnés d'eau salée et mesure une tension entre les deux extrémités de son dispositif expérimental. Au cours du XIX^{ème} et XX^{ème} siècle les piles ont connus un développement très important.

VI.2.2. Définitions

Une pile fournit de l'énergie électrique, une réaction chimique s'y produit. Cette réaction est le bilan de transferts électroniques se produisant aux électrodes ; un conducteur extérieur permet le déplacement des électrons d'une électrode à l'autre.
Voici la définition de quelques termes que l'on utilise souvent pour décrire le fonctionnement des piles chimiques.

Electrode = **demi cellule** : ensemble constitué d'un conducteur et d'un électrolyte
Anode : électrode où a lieu l'oxydation
Cathode : électrode où a lieu la réduction
Cellule électrochimique : ensemble constitué par l'association de 2 demi-cellules reliées entre elles par une jonction électrolytique. Cet ensemble peut transférer de l'énergie électrique par suite de réactions électrochimiques.
Le terme pile est réservé à une cellule fonctionnant en générateur (demi cellule se nomme alors demi pile).
Jonction électrolytique ou pont salin : paroi poreuse ou verre fritté imbibé solution concentrée d'un sel ionique dont l'anion et le cation ont des mobilités comparables (nitrate de potassium ou de sodium par exemple). Ces ions présents dans la jonction sont choisis de sorte qu'ils ne réagissent pas avec les espèces présentes dans les solutions avec lesquelles la jonction est en contact. Si aucun courant ne traverse une jonction ainsi constituée, ce dispositif permet d'assurer l'équipotentialité des solutions avec lesquelles il est en contact

sans que ces solutions ne se mélangent. Cette jonction est représentée par un double trait vertical : ||

VI.2.3. Représentation d'une pile (cellule fonctionnant en générateur) :

Considérons la pile constituée des demi-piles : ($ZnSO_4$, Zn) ($CuSO_4$, Cu). La figure VI–2 donne une représentation de cette pile.

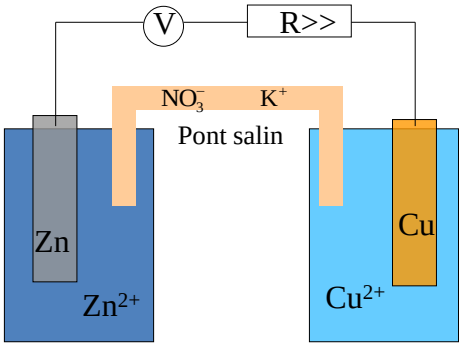


Figure VI-2 : représentation d'une pile chimique ($ZnSO_4$, Zn) ($CuSO_4$, Cu). La résistnce est très grande pour pouvoir mesurer la diffrence de potentiel et si l'on veut éviter que la pile ne débite.

Cette pile peut être représentée pour des concentrations en sel de 1,0 $mol.L^{-1}$:

$$Zn_{(s)} \mid ZnSO_4\ (1{,}0\ mol.L^{-1}) \parallel KNO_3 \parallel CuSO_4\ (1{,}0\ mol.L^{-1}) \mid Cu_{(s)}$$

Le nom de pile Daniell est donné pour la pile fonctionnant avec ces deux couples.

VI.2.4. Force électromotrice (f.e.m)

Quand elle ne débite pas (circuit ouvert, ou impédance très grande), la pile peut être caractérisée par les potentiels des deux demi-piles E^+ et E^-. Par convention on admettra que dans ce cas $E^+ > E^-$.
Par définition, la force électromotrice f.e.m de la pile sera $\Delta E = E^+ - E^-$.
Cette f.e.m est mesurée par un voltmètre à forte impédance d'entrée de façon à ce que l'intensité du courant soit négligeable.
Lorsque tous les constituants de la cellule sont dans leur état standard (y compris les matériaux des électrodes), la f.e.m prend alors la valeur $\Delta E°$: f.e.m standard.

VI.2.5. Electrodes de référence

VI.2.5.1. Electrode standard à hydrogène - ESH

Un potentiel ne peut être mesuré que par rapport à une électrode prise conventionnellement pour référence : c'est l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH).

$Pt_{(s)} \mid H_{2(g)} \mid H^+ \parallel$ correspondant à la demi équation électronique.
Si le réducteur du couple n'est pas un métal, on plonge un fil de platine (métal inerte qui ne participe pas aux réactions rédox) dans la solution contenant les deux espèces du couple.
La demi-réaction associée à ce couple est :

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_{2(g)}$$

La relation de Nernst associée donne :

$$E(H^+, H_2) = E°(H^+, H_2) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[H^+] \times P_{ref}^{1/2}}{C_{ref} \times P_{H_2}^{1/2}} \right)$$

$E°(H^+, H_2) = 0,00$ V

Pour que $E(H^+, H_2) = 0,00$ V, il faut que les conditions standard doivent être vérifiées :

$P_{H_2} = 1,0$ bar et [H^+] = 1,0 mol.L^{-1}. Ces 2 dernières conditions sont incompatibles entre elles ce qui rend l'ESH une électrode hypothétique et non réalisable.

On ne s'en sert jamais. En pratique, on utilise d'autres électrodes de référence. Une électrode de référence est **une électrode dont le potentiel conserve la même valeur quelle que soit la solution dans laquelle elle est plongée.**

VI.2.5.2. Electrode au calomel saturé (ECS)

Dans les montages de pH-métrie on utilise très souvent une électrode robuste comme électrode de référence : L'électrode au calomel ($Hg_2Cl_{2(s)}$) saturé décrire sur la figure VI–3.

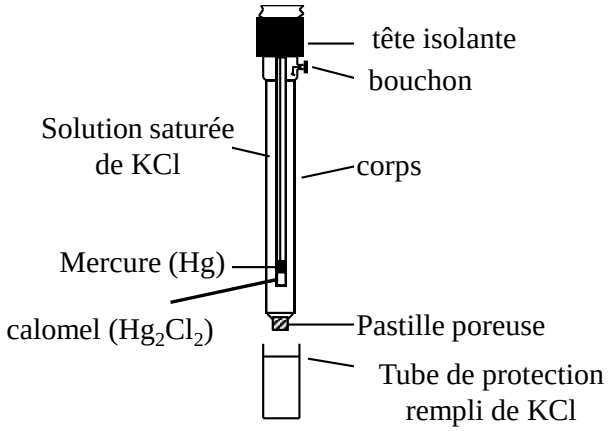


Figure VI-3 : représentation d'une électrode au calomel saturé.

La demi-équation associée à ce couple est :

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- = 2\ Hg(l) + 2\ Cl^-$$

A 25 °C, compte-tenu que Hg_2Cl_2 est un solide et que Hg est un liquide pur dans sa phase (Hg non miscible dans l'eau), on a $a_{(Hg_2Cl_{2(s)})} = 1$ et $a_{(Hg_{(l)})} = 1$

$$E(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) = E°(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{1}{[Cl^-]^2} \right) = E°(Hg_2Cl_{2(solide)}/Hg_{liquide}) - 0,06 \log([Cl^-])$$

Si la solution de KCl est saturée, on s'assure que [Cl^-] = constante et que le potentiel est stable. A 25 °C, on a $E(Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(l)}) = 0,2444$ V

Remarque : Si le tube de protection est rempli d'eau au lieu de KCl saturé, la concentration en chlorure diminue dans l'électrode au calomel par phénomène d'osmose ; le potentiel n'est plus constant et l'électrode devient inutilisable en l'état comme électrode de référence.

VI.2.5.3.Electrode au sulfate mercureux saturé

Dans certains montages, notamment en potentiométrie, la présence d'ions argent (Ag^+) peut endommager irreversiblement l'électrode. Effectivement en présence d'ions Ag^+ un précipité de chlorure d'argent AgCl peut se former dans l'électrode et peut aussi boucher le fritté situé au bout de l'électrode. On utilise alors une électrode au sulfate mercureux (Hg_2SO_4). Son principe de fonctionnement est le même que l'électrode ECS, en remplaçant les chlorure par des sulfates SO_4^{2-}.

La demi-équation associée à ce couple devient :

$$Hg_2SO_{4(s)} + 2e^- = 2\ Hg(l) + SO_4^{2-}$$

A 25 °C, compte-tenu que Hg_2SO_4 est un solide et que Hg est un liquide pur dans sa phase (Hg non miscible dans l'eau), on a $a_{(Hg_2SO_{4(s)})} = 1$ et $a_{(Hg_{(l)})} = 1$

$$E\left(Hg_2SO_{4(s)}/Hg_{(l)}\right) = E°\left(Hg_2SO_{4(s)}/Hg_{(l)}\right) + \frac{0{,}06}{2}\log\left(\frac{1}{\left[SO_4^{2-}\right]}\right).$$

Si la solution de K_2SO_4 est saturée, on s'assure que $\left[SO_4^{2-}\right]$ = constante et que le potentiel est stable. A 25 °C, on a $E\left(Hg_2SO_{4(s)}/Hg_{(l)}\right) = 0{,}656\ V$

Remarque : Si le tube de protection est rempli d'eau au lieu de K_2SO_4 saturé, la concentration en chlorure diminue dans l'électrode au calomel par phénomène d'osmose ; le potentiel n'est plus constant et l'électrode devient inutilisable en l'état comme électrode de référence.

VI.2.5.4. Electrode d'argent – chlorure d'argent saturé

Cette électrode fonctionne sur le même principe que les deux dernières électrodes. Elle présente l'avantage de ne pas contenir de mercure qui est une substance très toxique.

$$AgCl_{(s)} + 1\ e^- = Ag_{(s)} + Cl^-$$

$E^0(AgCl_{(s)}, Ag_{(s)}) = 0{,}190$ V à 25 °C

VI.2.6. Fonctionnement d'une pile ; principe de l'écluse

Ce paragraphe explique le fonctionnement d'une pile sans que l'on ait à retenir « par cœur » son fonctionnement. Une pile fonctionne comme une écluse. Au départ le niveau de l'eau est différent dans les deux cas (pour les pile, on aura $E^+ > E^-$). Pour que le bateau puisse passer, il faut que les deux niveaux soient identiques (figure VI–4) (pour les piles on aura $E^+ = E^-$ à l'équilibre).

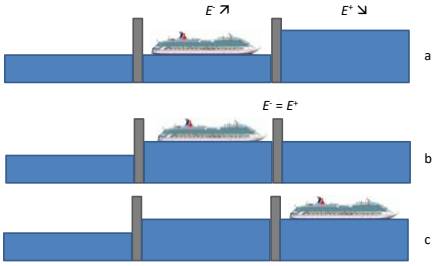


Figure VI-4 : principe de fonctionneent d'une écluse. Pour que le bateau puisse passer, il faut que les deux niveaux soient identiques. Pour les piles les niveaux seront représentés par les potentiels.

Considérons alors une pile constituée de deux demi-piles tel que $E^+ > E^-$.
L'équation qui correspond au fonctionnement de cette pile sera :

$$a_1\mathrm{Ox}_1 + a_2\mathrm{Red}_2 = a_1\mathrm{Red}_1 + a_2\mathrm{Ox}_2$$

Elle fonctionnera dans le sens 1 si $E^+ = E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) > E^- = E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)$
(Conventionnellement sur les schémas certains placent la demi-pile qui a le potentiel le plus élevé sur la droite, mais ce n'est pas une obligation).
A l'équilibre les deux potentiels seront égaux, soit $E^+ = E^-$.
Au cours de son fonctionnement $E^+ = E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1)$ va diminuer. Or $E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1)$ s'écrit :

$E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) = E^0(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1) + \frac{0{,}06}{z_1}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{ox}_1)}}{a_{(\mathrm{Red}_1)}}\right)$. La fonction log étant croissante, si $E(\mathrm{Ox}_1, \mathrm{Red}_1)$ diminue cela implique que le rapport $\frac{a_{(\mathrm{ox}_1)}}{a_{(\mathrm{Red}_1)}}$ diminue également.

Donc $a_{(\mathrm{ox}_1)}$ diminue et $a_{(\mathrm{Red}_1)}$ augmente. La demi-réaction se fera dans le sens suivant :

$$\mathrm{Ox}_1 + z_1\,\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{Red}_1$$

Donc au niveau de l'électrode 1 (E^+) se produira une Réduction ; l'électrode 1 sera donc la Cathode (moyen pneumo technique : consonne « r » avec consonne « c »)

Au cours de son fonctionnement $E^- = E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)$ va augmenter. Or $E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)$ s'écrit :

$E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2) = E^0(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2) + \frac{0{,}06}{z_2}\log\left(\frac{a_{(\mathrm{ox}_2)}}{a_{(\mathrm{Red}_2)}}\right)$. La fonction log étant croissante, si $E(\mathrm{Ox}_2, \mathrm{Red}_2)$ augmente cela implique que le rapport $\frac{a_{(\mathrm{ox}_2)}}{a_{(\mathrm{Red}_2)}}$ augmente également.

Donc $a_{(\mathrm{ox}_2)}$ augmente et $a_{(\mathrm{Red}_2)}$ diminue. La demi-réaction se fera dans le sens suivant :

$$\mathrm{Red}_2 \rightarrow \mathrm{Ox}_2 + z_2\,\mathrm{e}^-$$

Donc au niveau de l'électrode 2 (E^-) se produira une Oxydation ; l'électrode 2 sera donc l'Anone (moyen mnémotechnique : voyelle « o » avec voyelle « a »).

Au niveau de l'anode on a production d'électrons qui ne s'accumulent pas dans la solution. Ils passent donc dans le circuit électrique et arrivent au niveau de la cathode où ils sont consommés lors de la réaction de réduction.
Par convention le sens de l'intensité est l'inverse de celui du passage des électrons.
Enfin, pour compenser les défauts de charges au niveau des demi-piles, les espèces NO_3^- du pont salin vont migrées vers l'anode et les espèces K^+ vont migrées vers la cathode. La figure VI–5 résume le fonctionnement de la pile Daniell ($E^0(Cu^{2+}, Cu) = +0{,}34$ V ; $E^0(Zn^{2+}, Zn) = -0{,}76$ V).

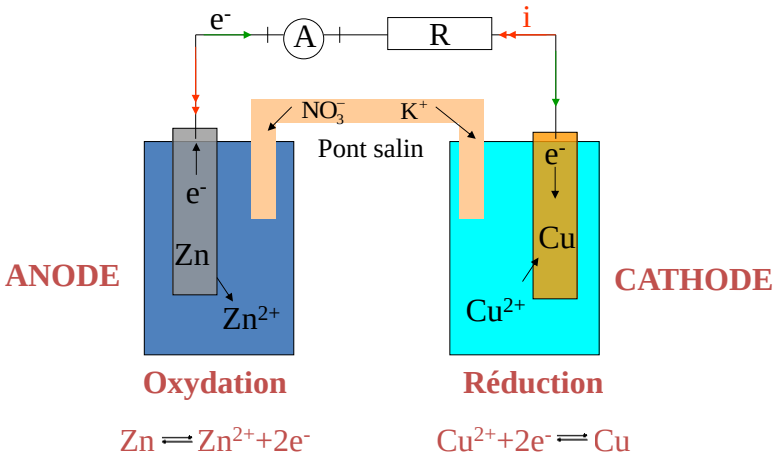


Figure VI-5 : principe de fonctionnement de la pile Danielle lorsqu'elle débite. Au bout d'un ceratin temps on aura $E^+ = E^-$

Remarque E^+ diminue et E^- augmente. Cependant $E^+_{(éq)} = E^-_{(éq)} \neq \frac{E^+_{(t=0)} + E^+_{(t=0)}}{2}$ (A vérifier en TD).

VI.3. Facteurs influençant le potentiel d'un couple

Les réactions rédox sont sensibles à l'influence du pH, de la précipitation et de la complexation.

VI.3.1. Domaines de prédominance et d'existance

Dans un couple rédox, l'oxydant et le réducteur ne sont pas toujours dans la même phase. Selon les cas rencontrés, les domaines de prédominance se définissent de façon différente.

VI.3.1.1.a- L'oxydant et le réducteur sont en solution et la valeur absolue de leur coefficient stœchiométrique est la même.

Une espèce est prédominante sur une autre si sa concentration est plus importante.
Considérons la demi-équation électronique :

$$Ox + z\, e^- = Red$$

La relation de Nernst s'écrit :

$$E(\text{Ox, Red}) = E^0(\text{Ox, Red}) + \frac{0,06}{z_1}\log\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right)$$

Si [Ox] ≥ [Red], Ox est l'espèce prédominante, on a log $\log\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) \geq 0$

D'où E(Ox, Red) ≥ E^0(Ox, Red)

Si [Ox] < [Red], Red est l'espèce prédominante, on a $\log\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) \leq 0$

D'où E(Ox, Red) ≤ E^0(Ox, Red)

Si [Ox] = [Red], les 2 espèces sont en concentration égale, on a $\log\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) = 0$

D'où E(Ox, Red) = E^0(Ox, Red)
Qui définit la frontière entre les 2 domaines de prédominance.
On représente ces domaines de prédominance sur un axe vertical gradué en potentiel. On indique Ox au-dessus de la frontière et Red en dessous de la frontière.

Exemple : (Fe^{3+}, Fe^{2+}) : $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

$$E(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = E°(Fe^{3+}, Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1}\log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

La frontière est $E = E^0$ (Fe^{3+}, Fe^{2+}) = 0,77 V

VI.3.1.2. L'oxydant et le réducteur sont en solution et leur coefficient stœchiométrique n'est pas le même.

Exemple : (Br_2, Br^-) : $Br_2 + 2e^- = 2Br^-$

$$E(Br_2, Br^-) = E^0(Br_2, Br^-) + \frac{0,06}{2}\log\frac{[Br_2]}{[Br^-]^2}$$

La frontière est définie par le partage de l'élément brome entre Br_2 et Br^-, c'est à dire [Br (0)] = [Br (–I)] ce qui se traduit par $2[Br_2] = [Br^-]$
Pour déterminer la valeur de E correspondant à la frontière, il faut connaître la concentration totale en brome introduit initialement en solution, soit C_0.
On a $C_0 = 2[Br_2] + [Br^-]$ (conservation de l'élément brome)

A la frontière, $2[Br_2] = [Br^-]$, d'où $[Br^-] = \frac{C_0}{2}$ [Br^-] et $[Br_2] = \frac{C_0}{4}$

D'où $E(Br_2, Br^-) = E^0(Br_2, Br^-) + \frac{0,06}{2}\log\left(\frac{\frac{C_0}{4}}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^2}\right) = E^0(Br_2, Br^-) - \frac{0,06}{2}\log(C_0)$

Si $2[Br_2] > [Br^-]$, il y a prédominance de l'élément brome au nombre d'oxydation 0, on a alors : $[Br_2] > \frac{C_0}{4}$ et $[Br^-] < \frac{C_0}{2}$ d'où $E(Br_2, Br^-) > E^0(Br_2, Br^-) - \frac{0,06}{2}\log(C_0)$

Si $2[Br_2] < [Br^-]$, il y a prédominance de l'élément brome au nombre d'oxydation (–I), on a alors : $[Br_2] < \frac{C_0}{4}$ et $[Br^-] > \frac{C_0}{2}$ d'où $E(Br_2, Br^-) < E^0(Br_2, Br^-) - \frac{0,06}{2}\log(C_0)$

Il est donc très important de préciser la concentration totale en élément considéré C_0. La frontière qui traduit l'équirépartition de l'élément entre les deux NO en dépend généralement.

VI.3.1.3. Présence d'une phase solide dans le couple rédox

$a_{(s)} = 1$

Le solide n'intervient donc pas dans la relation de Nernst. La frontière correspond dans ce cas à la limite d'apparition de la phase solide.

Exemple : Couple (Fe^{2+}, $Fe_{(s)}$) : $Fe^{2+} + 2\ e^- = Fe_{(s)}$

$$E(Fe^{2+}, Fe) = E^0(Fe^{2+}, Fe) + \frac{0,06}{2}\log[Fe^{2+}]$$

Si la concentration totale en élément fer est C_0, on aura :

$[Fe^{2+}] = C_0$, tant qu'**il n'y a pas de fer**,

d'où $E(Fe^{2+}, Fe) = E^0(Fe^{2+}, Fe) + \frac{0,06}{2}\log(C_0)$

$[Fe^{2+}] \leq C_0$, s'**il y a présence de fer**,

d'où $E(Fe^{2+}, Fe) \leq E^0(Fe^{2+}, Fe) + \frac{0,06}{2}\log(C_0)$

Si $C_0 = 1,0$ mol.L^{-1}, la limite d'apparition de la forme solide correspond donc à $E^0(Fe^{2+}, Fe)$.

Si $C_0 = 1,0.10^{-1}$ mol.L^{-1}, la limite d'apparition de la forme solide correspond donc à :

$$E(Fe^{2+}, Fe) = E^0(Fe^{2+}, Fe) - \frac{0,06}{2} = 0,77 - 0,03 = 0,74\ V$$

On représente ces domaines de prédominance sur un axe vertical gradué en potentiel. Par analogie avec le cas précédent, on indique Fe^{2+} au-dessus de la frontière (Fe n'existe pas) et Fe en dessous de la frontière (Fe et Fe^{2+} existent).

VI.3.1.4. Présence d'une phase gazeuse dans le couple rédox

On fixe conventionnellement la pression partielle de la forme gazeuse, c'est la pression du tracé. C'est souvent la pression standard $P^0 = 1,0$ bar. Elle fixe la frontière entre les deux espèces du couple.

Exemple : Couple (H^+, $H_{2(g)}$) : $H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_{2(g)}$

$$E(H^+, H_2) = E°(H^+, H_2) + \frac{0,06}{1}\log\left(\frac{[H^+] \times P_{ref}^{1/2}}{C_{ref} \times P_{H_2}^{1/2}}\right)$$

A la frontière, $P_{H_2} = 1,0$ bar, d'où : $E(H^+, H_2) = E°(H^+, H_2) - 0,06 \times pH$

Si $P_{H_2} > 1,0$ bar, $E(H^+, H_2) > E°(H^+, H_2) - 0,06 \times pH$

C'est le domaine de prédominance du réducteur H_2.

Si $P_{H_2} < 1,0$ bar, $E(H^+, H_2) < E°(H^+, H_2) - 0,06 \times pH$

C'est le domaine de prédominance de l'oxydant H^+.

VI.3.2. Influence du pH : potentiel standard apparent

Les deux couples de l'eau sont (H^+, H_2) et (O_2, H_2O).
Pour le couple (H^+, H_2), si P_{H_2} = 1,0 bar, la frontière est définie par l'équation :

$$E(H^+, H_2) = E°(H^+, H_2) - 0{,}06 \times pH$$

Le terme est appelé potentiel standard apparent du couple (H^+, H_2). Il est noté $E'^0(H^+, H_2)$.
Il ne dépend pasdu pH.

Pour pH = 0,00 $E'^0(H^+, H_2)$ = 0 V
Pour pH = 7,00 $E'^0(H^+, H_2)$ = – 0,41 V
Pour pH = 14,0 $E'^0(H^+, H_2)$ =– 0,83 V

Pour le couple (O_2, H_2O), $O_{2(g)} + 4\ e^- + 4\ H^+ = 2\ H_2O$
L'équation de Nernst donne :

$$E(O_{2(g)}, H_2O) = E^0(O_{2(g)}, H_2O) + \frac{0{,}06}{4} \log\left(\frac{P_{O_2} \times h^4}{P_{ref} \times C_{ref}^4}\right)$$

$$\Rightarrow E(O_{2(g)}, H_2O) = E^0(O_{2(g)}, H_2O) - 0{,}06 \times pH + \frac{0{,}06}{4} \log\left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}}\right)$$

La frontière est définie par l'équation, si P_{O_2} = 1,0 bar :
$E(O_2, H_2O)$ = 1,23 – 0,06 pH =
C'est le potentiel standard apparent du couple (O_2, H_2O) puisqu'il ne dépend que du pH.

Pour pH = 0,00 E'^{0} (O_2, H_2O) = 1,23 V
Pour pH = 7,00 E'^{0} (O_2, H_2O) = 0,82 V
Pour pH = 14,0 E'^{0} (O_2, H_2O) = 0,40 V

On peut traduire ces résultats sur un diagramme potentiel-pH de l'eau (figure VI–6) :

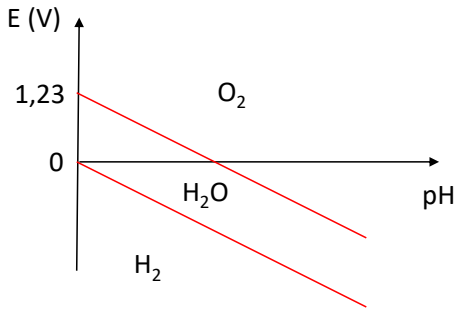


Figure VI-6 : diagramme potentiel-pH de l'eau à 25 °C

L'eau a une grande zone de stabilité : tout couple dont le potentiel appartient au domaine de stabilité de l'eau est stable dans l'eau.

Remarque : Le couple (O_2, HO^-) est identique au couple (O_2, H_2O)
Les potentiels sont donc égaux, mais les potentiels standards sont différents. En effet, les espèces chimiques étant différentes, les conditions standard ne peuvent être les mêmes pour les espèces HO^- et H_2O.
On peut écrire les 2 demi-équations :

$O_{2(g)} + 4\ e^- + 4\ H^+ = 2\ H_2O$: $E(O_{2(g)}, H_2O) = E^0(O_{2(g)}, H_2O) + \frac{0{,}06}{4} \log\left(\frac{P_{O_2} \times h^4}{P_{ref} \times C_{ref}^4}\right)$

$O_{2(g)} + 4\ e^- + 2\ H_2O = 4\ HO^-$: $E(O_{2(g)}, HO^-) = E^0(O_{2(g)}, HO^-) + \frac{0,06}{4}\log\left(\frac{P_{O_2} \times C_{ref}^4}{P_{ref} \times \omega^4}\right)$

L'égalité des potentiels $E(O_{2(g)}, H_2O) = E(O_{2(g)}, HO^-)$ conduit à :

$$E^0(O_{2(g)}, H_2O) = E^0(O_{2(g)}, HO^-) + \frac{0,06}{4}\log\left(\frac{1}{K_e^4}\right) = E^0(O_{2(g)}, HO^-) + 0,06pK_e$$

D'où $E^0(O_{2(g)}, HO^-) = E^0(O_{2(g)}, H_2O) - 0,06pK_e = 1,23 - 0,06 \times 14 = 0,41\,V$

On retrouve la valeur du potentiel standard apparent du couple (O_2, H_2O) à pH = 14,0 ce qui est normal car les conditions standard du couple (O_2, HO^-) correspondent à $a_{(HO^-)} = 1$, d'où pH =14,0.

VI.3.3. Influence de la complexation et de la précipitation

Considérons un couple rédox (Ox, Red) dont les 2 espèces sont dissoutes en solution :

$$Ox + z\ e^- = Red$$

La relation de Nernst s'écrit :

$$E(Ox, Red) = E^0(Ox, Red) + \frac{0,06}{z_1}\log\left(\frac{[Ox]}{[Red]}\right)$$

Si la concentration de l'espèce oxydante diminue, E(Ox, Red) diminue et le pouvoir oxydant de l'Ox diminue, alors que le pouvoir réducteur augmente. C'est le cas si l'oxydant participe à des réactions de complexation ou de précipitation.

Inversement, si le réducteur participe à des réactions de complexation, sa concentration diminue, le pouvoir oxydant de Ox augmente, le pouvoir réducteur diminue.

Souvent, on est amené à comparer les potentiels standards, et non les potentiels. Dans ce cas, il faut impérativement comparer les potentiels standards apparents des espèces prépondérantes dans le milieu. Comme les réactions de précipitation et de complexation sont favorables à la formation du précipité ou du complexe (très souvent quantitatives), il faut donc comparer les potentiels standards des espèces précipités ou complexés.

Toute réaction qui consomme l'oxydant d'un couple diminue la force de cet oxydant
Toute réaction qui consomme le réducteur d'un couple augmente la force de cet oxydant.